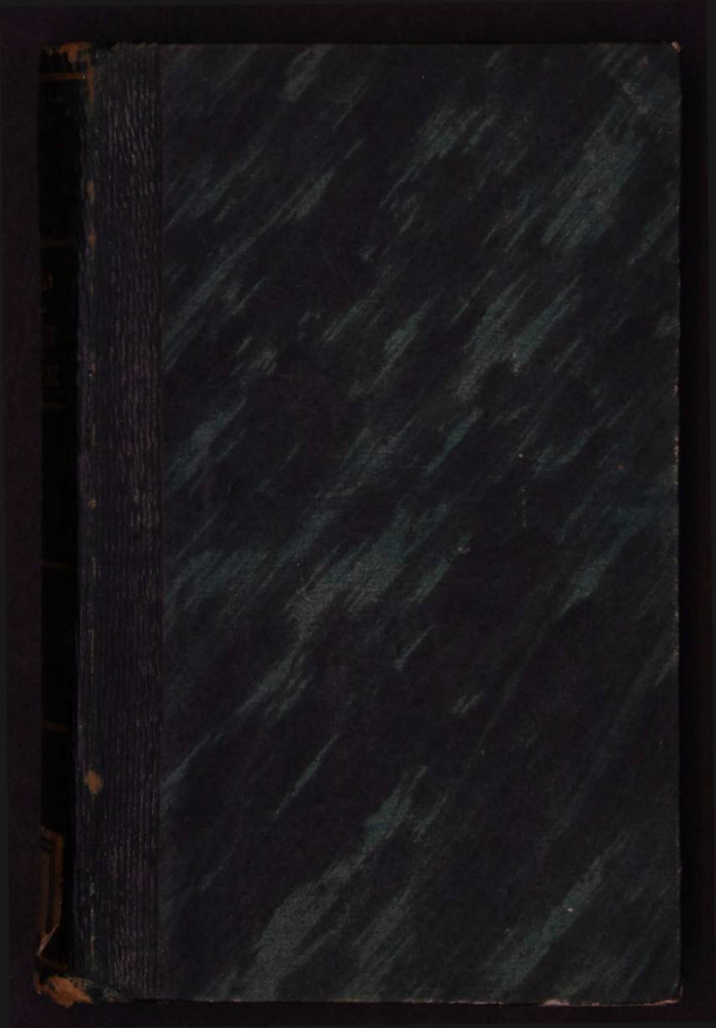


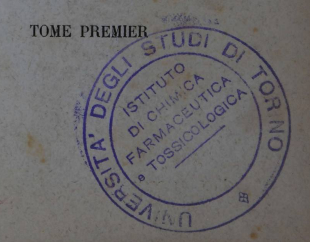
ENCYCLOPÉDIE-RORET

COULEURS D'ANILINE

D'ACIDE PHÉNIQUE

ET DE NAPHTALINE

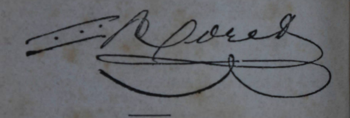
TOME PREMIER



AVIS.

Le mérite des ouvrages de l'**Encyclopédie-Roret** leur a valu les honneurs de la traduction, de l'imitation et de la contrefaçon. Pour distinguer ce volume, il porte la signature de l'Editeur, qui se réserve le droit de le faire traduire dans toutes les langues, et de poursuivre, en vertu des lois, décrets et traités internationaux, toutes contrefaçons et toutes traductions faites au mépris de ses droits.

Le dépôt légal de ce Manuel a été fait dans le cours du mois de décembre 1867, et toutes les formalités prescrites par les traités ont été remplies dans les divers Etats avec lesquels la France a conclu des conventions littéraires.



OUVRAGES DU MÊME AUTEUR.

Guide pratique de la Connaissance et de l'Exploitation des Corps gras industriels (huiles, graisses, suifs et cires). — 2e édition, augmentée d'un appendice, — *à l'usage des fabricants d'huiles, des épurateurs, des fondeurs de suifs, des fabricants de chandelles, de bougies, d'huiles et graisses pour machines, des savonniers, des parfumeurs, des pharmaciens, etc.* — Un vol. grand in-12. — Paris, 1864.

Technologie du Bâtiment, ou Etude complète des *matériaux de toute espèce* employés dans l'art de bâtir,— précédée de considérations sur l'hygiène, la salubrité et la disposition des constructions civiles et publiques, et de notions géologiques appliquées à la connaissance des matériaux pierreux. — *Ouvrage spécialement destiné aux ingénieurs, architectes, entrepreneurs, conducteurs de travaux, agents-voyers, etc.* — Paris, — 2 gros vol. in-8°, illustrés de gravures sur bois et d'une carte géographique de France, en chromolithographie.

MANUELS-RORET

NOUVEAU MANUEL COMPLET

THÉORIQUE ET PRATIQUE

DE LA FABRICATION ET DE L'EMPLOI

DES

COULEURS D'ANILINE

D'ACIDE PHÉNIQUE, DE NAPHTALINE

ET DES HOMOLOGUES DE CES SUBSTANCES

COMPRENANT

L'étude des Houilles, la distillation des Goudrons, la préparation industrielle et les caractères des

Benzines, Nitrobenzines et Anilines du commerce

et de leurs homologues;

la Préparation de l'Acide phénique, de la Naphtaline et de leurs dérivés nitrés et basiques.

PAR

THÉODORE CHATEAU

CHIMISTE

Ex-préparateur au Muséum d'Histoire naturelle (1857-1861); — Lauréat de la Chambre de commerce d'Avignon (1860); — de la Société industrielle de Mulhouse (1861 et 1862); — Membre correspondant de la Société libre d'Émulation de la Seine-Inférieure (1864); — de la Société d'Agriculture, Arts et Belles-Lettres d'Indre-et-Loire (1866), etc.

TOME PREMIER.

PARIS

LIBRAIRIE ENCYCLOPÉDIQUE DE RORET

RUE HAUTEFEUILLE, 12.

1868

PRINCIPALES RECHERCHES INDUSTRIELLES DU MÊME AUTEUR.

Mémoire sur les *falsifications des garances* (publié par la Chambre de commerce d'Avignon,— 1860). Ment. hon.

Mémoire sur les *falsifications des corps gras industriels* (huiles, graisses, suifs et cires). — (Bulletin de la Société industrielle de Mulhouse, — 1862). Médaille d'argent.

Mémoire sur les *falsifications des alcools* (présenté au Conseil général du département de l'Hérault), — 1861. — Publié en 1863 par la librairie encyclopédique de Roret.

Mémoire sur l'*analyse des benzines*, *nitrobenzines et anilines du commerce* (Bulletin de la Société industrielle de Mulhouse, — 1862). Médaille de bronze.

Mémoire sur la position géologique, la composition et les applications des divers *bitumes chapapote de l'île de Cuba*, apportés de Cuba, par les navires « Le Don Juan » et le « Montanesa, » à M. Alfred Bing jeune, négociant à Paris, — 1862. — (*Annales du Génie civil*, février 1864).

Histoire de la *Garance* et de ses dérivés. — *Partie historique*, 1864. — (Extrait d'un ouvrage inédit sur la garance, sa culture, sa fabrication et ses produits). — Publiée par l'*Invention*, nos 8 et 9, — 1864.

Mémoire sur les *falsifications des huiles d'olive, comestibles et de fabriques*, — 1864. — (Présenté à la Société libre d'Emulation, du Commerce et de l'Industrie de la Seine-Inférieure). Nommé membre correspondant de cette Société.

Mémoire sur la *Composition des matières fécales* fraîches et des matières de fosses d'aisances, et l'application des PROCÉDÉS BLANCHARD ET THÉODORE CHATEAU à leur désinfection, leur enrichissement et leur transformation en engrais d'une grande valeur agricole et de richesse constante. — Ces procédés ont été récompensés d'une **médaille d'or** par le Jury international de l'Exposition universelle de 1867).

AVANT-PROPOS

Nous sommes heureux pour nos confrères et tous ceux qui, avec nous, pratiquent l'étude de la science chimique industrielle, d'inscrire en tête de ce modeste ouvrage, les paroles suivantes, extraites du magnifique rapport de M. Hofmann sur les produits chimiques industriels (Classe II, section A) de l'Exposition universelle de Londres de 1862.

« . . . . . . Accoutumé jusque dans ces derniers « temps, dit M. Hofmann, à ne travailler que cette « dernière branche (la chimie scientifique), je partageais l'opinion (assez généralement accréditée, suivant moi, parmi mes confrères en chimie) qui assigne à la chimie industrielle une infériorité signalée « et marquée dans l'échelle des poursuites intellectuelles. Mais l'examen à la fois étendu et (dans « beaucoup de cas) très-minutieux que j'ai eu l'occasion de faire de la chimie appliquée ou industrielle, « a vivement impressionné mon esprit, en me démontrant quels buts larges et élevés ce grand champ « de recherches offre pour l'exercice des facultés les « plus puissantes et des connaissances les plus profondes du chimiste scientifique. Dans le cours de « cette revue, je me suis trouvé de plus en plus disposé à assigner à la poursuite de la chimie industrielle, lorsqu'elle est conçue et pratiquée avec no-

« blesse et dignité, *un rang égal* à celui des professions savantes les plus hautes et les plus distinguées, et spécialement de la placer sur la même ligne avec la poursuite de recherches purement scientifiques de toute nature. »

Cette belle profession de foi et de principe, sous l'égide de laquelle nous plaçons notre modeste travail, profession de foi émanée d'un savant aussi distingué que M. Hofmann, ne sera peut-être pas inopportune à une période où les théories scientifiques et industrielles tendent à se rapprocher et à s'élucider les unes par les autres, et lorsqu'on voit un certain nombre de nos savants contemporains, les Runge, les Hofmann, les Pelouze, les Kopp, les Persoz, les Perkin, les Schutzenberger, les Béchamp, et toute cette pléiade des habiles chimistes-manufacturiers de Paris, de Mulhouse, de Rouen, d'Amiens, etc., cultiver avec un succès égal, dans la voie des matières colorantes, les deux domaines collatéraux de la chimie pure et de la chimie appliquée.

INTRODUCTION

L'attention du monde industriel et des hommes de science pure, est fixée depuis plusieurs années sur l'étude des nombreux carbures d'hydrogène liquides et solides, et les composés basiques obtenus par la distillation sèche des combustibles minéraux (de la houille en particulier), des goudrons de houille, ce résidu si encombrant autrefois des usines à gaz, et en général des produits provenant de la distillation des matières organiques d'origine végétale et animale.

De ces produits, dont la production est si abondante et à si bas prix, sont dérivées, par des transformations des plus curieuses, les splendides couleurs dont l'éclat et le brillant inconnus jusqu'alors, « reproduisent dans toute leur beauté les nuances les plus pures des fleurs » (1), et dont les applications nombreuses ont révolutionné l'art de la teinture et de l'impression de la soie, de la laine, et du coton.

Résumons historiquement, et aussi rapidement que possible les principales phases de ces transformations, en rappelant en même temps les travaux de science pure qu'il a fallu accumuler pour passer du charbon de terre aux plus éclatantes couleurs d'aniline, dont, à tous les points de vue, nous avons entrepris l'histoire dans cet ouvrage.

En 1825, Faraday, célèbre physicien et chimiste anglais,

(1) Discours de M. Balard, à la séance solennelle des cinq Académies de l'Institut, le 14 août 1862.
« *Influence que l'étude des sciences spéculatives a exercé sur les progrès de l'industrie.* »

découvre dans les produits condensés du gaz d'éclairage, un nouveau carbure d'hydrogène dont il décrit les principales propriétés, mais auquel il ne donne aucun nom spécial.

Quelques années après, un chimiste allemand, M. Mitscherlich, obtient ce même carbure d'hydrogène en décomposant l'acide benzoïque par la chaux ou la baryte, lui donne le nom de *benzine* et, en 1834, le transforme en un composé nitré possédant l'odeur d'amande amère.

La manière coûteuse dont cette benzine et ce composé nitré odorant étaient obtenus, ne permettait pas de songer à leur emploi industriel. Aussi restèrent-ils longtemps à l'état de produits scientifiques rares et curieux.

En 1842, Leigh, de Manchester, découvre la benzine dans l'huile de houille; en 1845, M. Hofmann en démontre l'existence dans le goudron de gaz.

Mais ce n'est qu'en 1847, que Mansfield prouve pratiquement toute l'importance du goudron de houille, comme source économique de benzine et par suite de nitrobenzine.

La fabrication industrielle de la benzine, faite d'abord en Angleterre par Mansfield, et introduite en France par l'initiative de M. Pelouze, y devient populaire, en 1848-49, sous le nom de *benzine-Collas*.

La nitrobenzine fabriquée industriellement en France, d'abord par MM. Collas et Larocque, puis par M. Larocque seul, devient seulement un article important de la parfumerie, destiné à donner aux savons l'odeur de l'amande amère.

En somme, le dégraissage des étoffes et la parfumerie furent, jusqu'en 1856, les seuls emplois sérieux de la benzine et de la nitrobenzine.

Avant d'aborder la transformation de la nitrobenzine en aniline, retournons en arrière d'une vingtaine d'années :

En 1826, Unverdorben, chimiste suédois, trouve dans

les produits de la distillation sèche de l'indigo, une base qu'il nomme *kristalline*.

En 1834, M. le Dr Runge, directeur de la manufacture de produits chimiques de la Chambre royale de commerce maritime à Oranienbourg, découvre cette même base dans l'huile de goudron de houille, et lui donne le nom de *kyanol*.

En 1840, M. Fritzsche démontre que l'acide anthranilique, corps dérivé de l'indigo, se dédouble en acide carbonique et en un corps basique, qu'il appelle ANILINE (d'*anil*, signifiant en portugais indigo).

Enfin, en 1842, M. Zinin, savant chimiste russe, faisant agir le sulfhydrate d'ammoniaque sur la nitrobenzine de Mitscherlich, obtient par cette voie de réduction une base à laquelle il donne le nom de *benzidam*, et dont l'identité avec l'*aniline* est immédiatement constatée par M. Fritzsche.

En 1843, M. Hofmann démontre que la *kristalline* d'Unverdorben, le *kyanol* de Runge, l'*aniline* de Fritzsche et le *benzidam* de Zinin, sont une même substance, une même base, à laquelle il conserve le nom d'ANILINE.

M. Zinin, le premier, transforme donc la nitrobenzine en aniline, par un procédé sûr, mais long, ennuyeux et coûteux.

Ce n'est qu'en 1859, que M. Hofmann d'abord, et M. Béchamp ensuite, font connaître un procédé de réduction de la nitrobenzine par l'hydrogène naissant au moyen de l'emploi du fer et des acides chlorhydrique ou acétique, procédés encore employés de nos jours, et qui ont permis et permettent encore d'obtenir industriellement, économiquement et en grande quantité l'aniline nécessaire à la fabrication des *couleurs*, dans l'historique rapide desquelles nous allons maintenant entrer.

En 1834, M. Runge, en faisant connaître son *kyanol*, indique la propriété que possède ce corps basique de se colorer en magnifique *violet* sous l'influence du chlorure de chaux, et en *rouge-pourpre* par le chlorure d'or;

En 1840, M. Fritzsche observe la couleur bleue foncée produite par l'action de l'acide chromique sur l'aniline ;

En 1843, M. Hofmann indique, dans ses remarquables travaux sur les dérivés de la houille, la coloration *rouge* produite par l'acide nitrique sur cette même base ;

En 1844-45, M. Fritzsche démontre que, par l'action d'un mélange de chlorate de potasse et d'acide chlorhydrique, on obtient un précipité d'un *beau bleu indigo*.

En 1850, la deuxième édition française du grand Traité de chimie générale de Berzélius indique la coloration *violette* produite par le potassium sur l'aniline, les colorations *rouges, roses* et *bleues* qui sont produites par la calcination ou l'exposition à l'air de divers sels d'aniline, par l'action du sulfate ferrique et de l'acide chloreux sur cette même base, par celle des acides sur l'acide sulf. anilique, etc.

En 1853, M. Beissenhirtz décrit, le premier, la couleur résultant du mélange de l'aniline avec le bichromate de potasse et l'acide sulfurique concentré, réaction qui, trois ans après, devait servir de point de départ, entre les mains habiles de M. Perkin, à toute l'industrie des couleurs aniliques.

A peu près à la même époque, M. Stenhouse publie en Allemagne ses recherches sur le furfurol, dans lesquelles on constate l'observation caractéristique de la « *magnifique couleur rouge cramoisi* » obtenue par l'action du furfurol sur l'aniline.

Cependant, depuis 1834, époque première de l'apparition des principales colorations de l'aniline que nous venons sommairement d'indiquer, les années s'écoulaient et aucun des savants chimistes cités plus haut, ainsi que les nombreux lecteurs de leurs travaux, ne songeaient à faire une application pratique de ces couleurs, ne voyant certainement dans ces colorations que des caractères distinctifs des corps qu'ils étudiaient.

Cette indifférence, autrement inexplicable, sans doute, peut aussi être attribuée au caractère fugitif de ces colorations, dans les circonstances dans lesquelles avait lieu

leur production à ces époques. — Et lors même que ces colorations eussent été plus persistantes, les difficultés qui paraissaient s'opposer alors à la préparation industrielle et économique de l'aniline, auraient suffi pour décourager la plupart des chimistes de concevoir même l'idée de pareilles applications.

C'est à un jeune chimiste anglais, M. William-Henri Perkin (de Sudburg), élève de M. Hofmann, que revient l'honneur d'avoir, le premier, mis en évidence la valeur industrielle de l'aniline. Le premier, il isola la matière colorante violette produite par la réaction déjà signalée en 1853, par Beissenhirtz, et démontra qu'elle constituait une couleur capable d'être fixée, sans mordant, sur fils et tissus de soie et de laine.

Poursuivons :

Dans cette même année 1856, un chimiste distingué de Varsovie, M. Natanson, indique la production d'une *belle couleur rouge sang*, obtenue par l'action en vase clos du chlorure d'éthylène sur l'aniline anhydre.

Dans le courant de l'année 1857, MM. Crace-Calvert et Lowe travaillent les alcaloïdes retirés du goudron de houille, et l'un d'eux, M. Crace-Calvert, fait connaître leurs recherches et montre publiquement, dans une leçon faite par lui à la Société des arts de Londres, le 7 février 1858, des échantillons de divers tissus teints non-seulement en *violet*, mais en *rouge* avec les couleurs obtenues avec lesdits alcaloïdes.

En 1858, M. Aug. Wihl. Hofmann fait connaître d'abord à la Société royale de Londres, puis le 20 septembre 1858, à l'Académie des sciences de Paris, ses « recherches pour servir à l'histoire des bases organiques », recherches dans lesquelles M. Hofmann établit que, essayant l'action du bichlorure de carbone sur l'aniline, dans le but d'obtenir la « carbotriphényltriamine » qu'il cherchait, il obtint, outre ce composé basique, une *matière colorante d'un cramoisi magnifique*, soluble dans l'alcool, dont il fut loin de méconnaître la riche nuance et l'application possible à l'industrie. Ses amis et élèves le poussaient à s'assurer par des brevets l'application de ladite matière

colorante, « mais homme de la science pure, il résista à leurs conseils et laissa à d'autres le soin de tirer de ses observations scientifiques ce qu'elles pourraient avoir d'utilisable. » Considérant alors comme une impureté, la riche matière colorante rouge qu'il avait obtenue, il s'applique à en débarrasser le corps dont la production se liait aux lois générales qu'il cherchait avec tant d'ardeur.

En janvier 1859, un chimiste, peu connu jusqu'alors, M. Emmanuel Verguin, ancien directeur de la fabrique d'acide picrique de Givray, près le péage de Roussillon, et employé à cette date dans la maison Louis Raffard, de Lyon, s'occupe de répéter l'expérience précitée de M. Hofmann, et substituant le bichlorure d'étain fumant au bichlorure de carbone, *en opérant exactement dans les mêmes conditions* que le savant chimiste de l'Université de Londres, obtient la même matière colorante rouge que, le premier, il isole industriellement.

M. Verguin céda son procédé à MM. Renard frères, de Lyon, qui, le 8 avril 1859, prirent un brevet d'invention en leurs noms seuls, pour l'obtention de cette matière colorante à laquelle ils donnèrent le nom de *fuchsine*, pour rappeler et leur nom et la belle couleur du *fuchsia*.

Néanmoins, ce brevet n'est pas le premier qui ait été pris en France pour la préparation d'une couleur rouge d'aniline. — La première réaction signalée en 1858 dans cette voie, et dont depuis MM. Duprey et Delvaux ont démontré la netteté et la valeur, est celle de l'acide chromique dilué sur l'aniline, réaction que M. Persoz, le savant professeur du Conservatoire des Arts-et-Métiers, conseilla à MM. Roquencourt et Dorot, de Paris, d'employer et de garantir par un brevet, pris à la date du 1er décembre 1858.

Telle est, au point de vue des couleurs violettes et rouges d'aniline, les premières qui parurent, excitèrent la curiosité générale et produisirent une immense sensation dans le monde industriel, telle est, disons-nous, l'histoire rapide de la marche des faits depuis la découverte de la benzine en 1825 et celle de l'aniline en 1826,

jusqu'à l'apparition des procédés brevetés de MM. Perkin, Roquencourt et Dorot, et Verguin.

Depuis 1856 pour le violet et 1858-59 pour le rouge, la fabrication de ces riches matières colorantes a subi d'importantes améliorations qui en ont considérablement abaissé les prix.

Bien des procédés ont été proposés et appliqués :

Les uns pour améliorer la fabrication des matières premières, benzine, nitrobenzine et aniline; et dans cette voie, les plus remarquables sont les recherches de Mansfield et de M. Coupier pour la séparation de chaque matière utile à la fabrication des couleurs et leur préparation à l'état de pureté, seul moyen de permettre à la science pure d'entrer franchement dans la question et d'établir des formules et des équations justes.

Les autres pour augmenter le rendement en matières colorantes, ou obtenir des nuances plus belles; et parmi cette deuxième série d'améliorations, on doit signaler l'emploi de l'acide arsénique pour la production du rouge, procédé qui, né en Angleterre en janvier 1860 entre les mains de M. le docteur Medlock, se perfectionne en France quelques mois plus tard entre les mains de M. Pelouze père et de ses élèves, MM. Girard et De Laire, et devient en France la propriété de la société *La Fuchsine.*

Nous ne pouvons ici retracer, même historiquement, la marche des autres progrès accomplis, ce serait vouloir refaire notre ouvrage; nous renvoyons donc le lecteur à l'examen du livre VI dans lequel il trouvera, rangés par ordre chronologique, tous les procédés pour l'obtention des couleurs violettes et rouges.

Cependant, parmi les perfectionnements apportés dans la préparation de ces couleurs, nous ne pouvons passer sous silence l'introduction des radicaux alcooliques dans l'aniline et dans les bases des couleurs rouges et violettes et leurs homologues.

La première idée d'introduire dans l'aniline un radical alcoolique, qui a été l'*amyle*, remonte à l'année 1859 et appartient à M. Gréville-Williams.

En 1861, M. E. Kopp annonce que dans le rouge d'ani-

line, l'hydrogène peut être remplacé par le méthyle, l'éthyle, l'amyle. — La même année, M. Lauth propose l'emploi de la méthylaniline; enfin, en 1866, MM. Poirrier et Chappat, et leur intelligent chimiste M. Bardy, fabriquent et emploient pour la production de leur superbe *violet de Paris*, non plus la méthylaniline pure de M. Lauth, mais un mélange complexe de cette base avec la *diméthylaniline* et d'autres bases méthylées dérivées de la toluidine.

Quant à l'idée d'introduire dans la rosaniline et ses homologues, un radical alcoolique, elle appartient à M. Hofmann qui la fit connaître en 1863, par la création du magnifique *violet d'éthyle*, auquel l'industrie reconnaissante a donné le nom de *violet Hofmann*.

L'introduction des radicaux alcooliques dans l'aniline et les bases des rouges et violets d'aniline se fit dès le principe par l'emploi des iodures de ces radicaux. Ces procédés, par l'emploi de l'iode qu'ils nécessitaient, non seulement étaient coûteux, mais détournaient une partie de l'iode de la thérapeuthique, et il était important de restituer cet iode aux emplois plus utiles de la médecine. Les chimistes se mettent à l'œuvre, et nous voyons bientôt apparaître les procédés de fabrication de violets par l'essence de térébenthine bromée (1) (procédé Perkin), ceux de M. Hugo Lewinstein par le nitrate d'éthyle, ceux de MM. Bardy, Poirrier et Chappat par la méthylaniline commerciale fabriquée sans le concours de l'iode.

Pour les autres couleurs dites d'aniline, les bleus, les verts, les jaunes, les bruns, les noirs, leur histoire industrielle ne commence, en réalité, qu'après l'introduction dans l'industrie des violets et des rouges, dont d'ailleurs ils dérivent pour la plupart.

Les premières réactions bleues remontent à 1834, avons-nous dit, et ont été observées par Runge.

Fritzsche, en 1840, Hofmann, en 1843, Berzélius, en

(1) M. le Dr Adolphe Franck, de Stassfurth, agissant dans la voie de la substitution du brome à l'iode, est parvenu, nous a-t-il dit, à produire le brome dans des conditions de bon marché telles que cette substitution est aujourd'hui possible et économique.

1850, dans son Traité de chimie; Beissenhirtz, en 1853, observent des colorations bleues par l'action de corps oxydants sur l'aniline.

Le premier bleu d'aniline breveté en France est de M. Béchamp, et remonte au mois de juin 1860. — Après ce brevet, et dans la même voie, vinrent les procédés de MM. Crace-Calvert, Lowe et Clift, ceux de M. E. Kopp, etc.

Parmi ce grand nombre de procédés, nous devons remarquer ceux de MM. Girard et De Laire, basés sur l'action de l'aniline sur les rouges d'aniline, procédés qui apparaissent en juillet 1860 et en janvier 1861, et qui furent certainement l'événement le plus capital de la préparation des bleus d'aniline, en ce sens, que cette action réductrice, mieux étudiée, donna naissance à cette foule de procédés de préparation des bleus basés sur la réduction des couleurs rouges et violettes d'aniline.

L'action réductrice de l'aldéhyde, introduite dans la préparation du bleu d'aniline par M. Lauth en juin 1861, devait à son tour, entre les mains de M. Cherpin père, être le point de départ de la préparation des verts d'aniline.

Le vert d'aniline, sous le nom d'*éméraldine*, a pris naissance en Angleterre en juin 1860, entre les mains de MM. Calvert, Lowe et Clift, mais cette couleur verte était produite directement sur tissus.

La réaction du chlorate de potasse sur l'aniline qui donnait naissance à l'éméraldine fut retournée dans tous les sens, et produisit les travaux de MM. Willm, E. Kopp, Persoz fils, Lauth, etc.

Mais on peut dire que le vert d'aniline entra dans la fabrication courante des couleurs dites d'aniline, avec le procédé de M. Cherpin père, à qui le hasard fit connaître l'action de l'hyposulfite de soude sur le bleu d'aldéhyde de M. Lauth.

Quant aux jaunes, aux bruns, marrons, puces, etc., d'aniline, ils n'ont pas, à beaucoup près, excité au même degré l'attention des chimistes que les précédentes couleurs.

Pour les jaunes, les recherches pivotèrent d'abord autour de l'action des acides nitreux, hypoazotique et ni-

trique sur l'aniline; puis l'attention se porta sur les résidus de la préparation de la fuchsine, ce qui donna naissance à la *chrysaniline*, au jaune de M. Durand, les seuls jaunes sérieux d'aniline pouvant entrer en concurrence avec les jaunes d'acide picrique.

Les orangés d'aniline ont évidemment la même origine que les jaunes, dont ils sont en général un des termes de la préparation.

Pour les bruns et les dérivés de cette teinte, ils prennent d'abord naissance entre les mains de MM. Girard et De Laire (croyons-nous) par la fusion d'un sel d'aniline avec les rouges, les violets ou les bleus d'aniline. — Cette méthode se transforme ensuite, dans une voie similaire, pour produire les bruns obtenus par l'action réductrice exercée par certaines substances, comme l'acide formique, etc., sur la rosaniline et ses sels. — Enfin l'oxydation de la *leucaniline* donne naisance, dans les habiles mains de M, Horace Kœchlin, au *puce fuchsine* qui peut remplacer avantageusement les puces d'orseille.

Quant au noir d'aniline, il excita au plus haut point l'attention des teinturiers et des imprimeurs sur étoffes.

Découvert en Angleterre, en 1862, par M. J. Lightfoot, il passe en France (en avril 1863) dans la maison Muller et Cie de Bâle. Là comme au sein de la Société industrielle de Mulhouse, les inconvénients de sa mise en œuvre donnent naissance aux travaux très-remarquables de MM. H. Kœchlin, Rosenstiehl et autres, pour expliquer la théorie de la formation du noir, le rôle et l'indispensabilité du cuivre dans la réaction, etc.

De ces recherches surgirent nécessairement des modifications nombreuses du procédé de Lightfoot, telles sont celles de MM. H. Kœchlin, Cordillot, Lauth, Paraf, Rosenstiehl, parmi lesquelles l'emploi du sulfure de cuivre de M. Lauth a été la plus heureuse au point de vue pratique.

Terminons ce que nous avons à dire sur le noir d'aniline en disant que M. Lightfoot, le premier encore, est parvenu à appliquer, dans ces derniers temps, le noir d'aniline sur laine, par l'oxydation préalable de la fibre animale au moyen du chlorure de chaux.

On est aussi parvenu à teindre la soie en noir d'aniline en *végétalisant* cette matière animale. Nous regrettons de ne pas savoir le nom de l'inventeur de cet ingénieux procédé.

Pour clore ce rapide exposé sur les couleurs dérivées de la houille, il me reste à parler des couleurs obtenues avec l'acide phénique et la naphtaline.

Bien avant l'apparition des couleurs d'aniline, bien avant même les premières colorations violettes, rouges et bleues, signalées scientifiquement par les Runge, les Fritzsche, les Hofmann, les Stenhouse, les Beissenhirtz, les Natanson, les Perkin, on voit apparaître *l'acide picrique*, le premier dérivé coloré extrait de la houille.

Signalé pour la première fois en 1788 par Hausmann, étudié ensuite par Welter, Proust, Fourcroy et Vauquelin, puis en 1809 par M. Chevreul, en 1827 par M. Liébig, en 1833 par M. Dumas, l'acide picrique n'est obtenu seulement avec l'huile lourde de houille qu'en 1834 par Runge. — Cette préparation, reprise et étudiée à fond par Laurent en 1841, devait servir de point de départ, en 1849, à la fabrication de l'acide picrique entre les mains de M. Guinon jeune, de Lyon.

Depuis cette dernière époque, les perfectionnements dans la préparation de l'acide phénique et l'obtention de cet acide à l'état de pureté, modifièrent très-sensiblement la fabrication de l'acide picrique et abaissèrent considérablement son prix de revient. — Mais, jusqu'en 1856, l'acide picrique fut le seul corps coloré dérivé de l'acide phénique qui était fabriqué industriellement.

Dès l'apparition du violet Perkin, un réveil se produit dans l'esprit des chimistes, et l'on voit l'industrie se jeter avec avidité sur les moindres réactions colorées non-seulement de l'aniline, mais encore de tous les corps neutres ou basiques que la chimie avait découverts et isolés dans les produits liquides de la distillation de la houille.

C'est ainsi que M. Tschelnitz attire le premier l'attention, en janvier 1857, sur l'*acide rosolique,* découvert et étudié en 1834 par Runge.

Que cette même année 1857 voit naître les divers procédés de préparation de la *naphtylamine* et des autres dérivés basiques de la naphtaline, ainsi que les matières colorantes, malheureusement si instables, obtenues avec ces alcaloïdes naphtaliques découverts bien des années avant, en 1842, par Zinin et Laurent.

Un fait à noter, c'est que ces recherches précèdent la découverte du rouge d'aniline par M. Hofmann, et la mise en pratique de cette couleur par Verguin ; cela ne peut évidemment s'expliquer que par le prix excessivement élevé de l'aniline à cette époque, tandis que les chimistes voyaient dans l'acide phénique et la naphtaline des matières premières pouvant être de suite obtenues à très-bon compte, au cas de leur transformation en matières colorantes stables.

Depuis 1857, les recherches, tant sur les dérivés colorés de l'acide phénique que de la naphtaline, furent nombreuses.

Parmi ces recherches qui ont donné naissance à des procédés utilisés pratiquement de nos jours, nous devons citer pour l'acide phénique :

Les beaux travaux faits en 1859-60 par M. Persoz fils sur la *coralline* et *l'azuline*. (Cette dernière matière colorante, *industrialisée* par M. Richoud.) Ces deux couleurs et leurs dérivés sont exploités par la maison Guinon, Marnas et Bonnet ;

Le *rouge d'acide picrique* signalé pour la première fois par M. Carey-Lea, étudié en 1856 par M. Hlasiwetz, et fabriqué industriellement sous le nom de *grenat soluble* par l'intelligente maison Casthelaz, de Paris ;

Le *brun d'acide phénique* ou *phénicienne*, découvert en 1864 par M. Jules Roth.

Pour la naphtaline, bien des matières colorantes ont été obtenues, mais aucune d'elles n'a la stabilité des couleurs d'aniline.

Parmi ces matières colorantes, celle qui a excité le plus vivement l'attention, est la *naphtazarine*, matière colorante rouge que, dès le principe, M. Roussin avait présentée comme étant de l'alizarine artificielle.

Certes, nous sommes pour que la science chimique pure et appliquée marche en avant dans la voie du progrès, mais nous ne pouvons nous empêcher de songer aux malheurs profonds et à la ruine immédiate que la découverte de M. Roussin, si elle eût été vraie en tous points, eût amené dans tous les pays qui vivent de la culture de la garance.

On voit, d'après ce rapide exposé, combien, disions-nous en commençant, il a fallu accumuler de travaux scientifiques et de patientes recherches industrielles, pour arriver à la production actuelle des couleurs dites d'aniline, et il est pénible de le dire, malgré cette accumulation si considérable de recherches sur un seul point, fait unique dans l'histoire chimique, la question si grande et si complexe de la production des couleurs dérivées de la houille, est loin d'être complétement élucidée.

Pendant que tous ces travaux s'élaboraient, un de nos plus habiles chimistes, savant aussi laborieux que modeste, M. Emile Kopp, entreprenait la tâche ardue de faire connaître jour par jour, pour ainsi dire, aux chimistes, les recherches scientifiques et industrielles qui à cette époque prenaient naissance avec une si prestidigieuse rapidité, parce qu'elles répondaient aux besoins pressants d'une nécessité harcelée par la concurrence.

Cette revue de M. Kopp a commencé à paraître en juillet 1860, dans le *Moniteur scientifique*, dirigé avec habileté par M. le Dr Quesneville, qui ne néglige rien pour faire que son excellent journal soit toujours au courant des nouveautés de la science pure et appliquée.

Il est regrettable que cette revue de M. E. Kopp n'ait duré que deux années, à peine. — Dans ces dernières années, mais à un autre point de vue, nous voyons cette intéressante revue reprise par M. Alfraise.

Dans une autre voie, M. Hofmann, chargé d'étudier les produits chimiques de l'Exposition universelle de Londres de 1862, publie dans son magnifique rapport, que le *Moniteur scientifique* donna encore, in extenso, à ses nom-

breux lecteurs, les nouveautés chimiques se rattachant à l'histoire des couleurs d'aniline.

Enfin, M. Schutzenberger, dans son remarquable *Traité des matières colorantes*, rassemble méthodiquement, et malheureusement dans un espace très-restreint, les principaux documents relatifs aux couleurs d'aniline, d'acide phénique et de naphtaline.

Telles sont, en France, les seules sources où l'industriel et le chimiste peuvent jusqu'à ce jour puiser des renseignements.

Il faut bien le dire, la question des couleurs d'aniline, ou plutôt la question plus grande des matières colorantes dérivées de la houille, n'a pas encore été traitée d'une manière complète, depuis la houille jusqu'aux derniers travaux de cette année.

En un mot, il n'existe pas, du moins en France, d'ouvrage donnant l'état actuel et vrai de la question dite de l'aniline.

C'est cette regrettable lacune, que, dans la mesure de nos modestes connaissances, nous avons entrepris de combler.

Aux travaux de MM. Hofmann, Kopp et Schutzenberger, nos maîtres en la matière, et nos guides naturels, nous avons ajouté nos recherches personnelles amassées depuis plusieurs années pour notre usage, et celles de plusieurs de nos amis, placés dans les conditions les plus heureuses pour faciliter certaines parties arides de notre travail.

Fier et fort de l'accueil bienveillant fait à nos précédents travaux et à nos diverses publications, nous avons essayé de réunir dans un ordre aussi logique que possible ces nombreux renseignements épars, et nous avons produit le modeste ouvrage que nous offrons aujourd'hui aux chimistes et aux industriels que la question intéresse à un degré quelconque.

Nous avons divisé notre travail en dix livres.

Dans le *premier livre*, nous traitons de la composition élémentaire des principales matières organiques naturelles et industrielles d'où dérivent les matières colo-

rantes étudiées dans cet ouvrage, car, il ne faut pas l'oublier, la composition élémentaire des matières premières qui, soumises à l'action de la chaleur, donnent ces produits (goudrons et hydrocarbures), autrefois des résidus perdus, d'où dérivent les matières colorantes dont nous avons entrepris de retracer l'histoire, INFLUE PUISSAMMENT sur la nature et la composition de ces produits et de ces matières colorantes.

Il est essentiel, dans notre pensée, de connaître la composition élémentaire des matières premières en question, pour bien comprendre les phénomènes qui résultent de l'action de la chaleur sur les matières organiques, et comprendre les réactions qui se passent dans l'opération de la distillation sèche de ces matières, opération fondamentale sur laquelle repose la production des principes que la chimie transforme ultérieurement en matières colorantes.

Dans le *second livre*, corollaire du premier, nous traitons des propriétés générales des substances organiques, et de l'action des réactifs employés pour *modifier* lesdites substances.

Ce second livre est nécessairement terminé par l'étude de la préparation des principaux réactifs employés dans la fabrication spéciale des couleurs dérivées des goudrons.

Le *troisième livre*, conséquence des deux premiers, traite de l'action de la chaleur sur les matières organiques et entrant, par suite, dans le vif de la question, traite de la distillation des goudrons, de l'extraction et de la séparation des benzines commerciales, et se termine par l'étude des caractères des hydrocarbures à l'état de pureté, et l'essai des benzines commerciales.

La transformation de la benzine et de ses homologues en produits nitrés, *nitrobenzine* et autres, fait nécessairement le sujet du *quatrième livre*. Comme dans le précédent, nous terminons par l'histoire des produits nitrés purs, et des moyens pour s'assurer de la nature et de la pureté des nitrobenzines et de leurs homologues.

Le *cinquième livre* donne l'histoire aussi complète que

possible de l'*aniline*, de ses homologues, de ses isomères et des dérivés basiques de ces matières.

La diphénylamine, les anilines composées, la chrysotoluidine, la mauvéine, la rosaniline, la mauvaniline trouvent nécessairement leur place dans ce cinquième livre.

Comme dans les deux livres précédents, nous avons terminé par un chapitre, dans lequel les moyens analytiques pour s'assurer de la nature et de la pureté des anilines commerciales, sont passés en revue.

Dans ces livres III, IV et V, et d'une manière générale, l'étude des corps a été faite au point de vue de leurs caractères à l'état de pureté, au point de vue de leur préparation dans le laboratoire, et enfin à celui de leur fabrication industrielle.

Ces trois livres comprennent en un mot tout ce qu'il y avait à dire sur les matières premières génératrices des couleurs.

Le *livre sixième* est essentiellement consacré à l'étude des matières colorantes dérivées de l'aniline et de ses homologues.

Pour donner plus de facilité aux recherches, nous avons pris les couleurs dans l'ordre suivant, chaque couleur correspondant à un chapitre spécial :

Couleurs rouges — bleues — jaunes	Couleurs fondamentales.
— violettes — vertes — brunes — { noires — { grises	Couleurs composées.

Ordre que nous croyons être le plus logique et le plus commode pour les recherches.

Les nombreux procédés de préparation de matières colorantes faisant l'objet des chapitres ci-dessus ont été classés, autant que possible, chronologiquement.

Cette méthode a l'avantage de remettre à leur vraie

place bien des procédés peu connus ou laissés dans l'oubli.

Enfin, chaque couleur est précédée d'une revue rétrospective des colorations antérieures au premier procédé breveté pour la matière colorante étudiée.

Nous avons terminé ce cinquième livre par un chapitre dans lequel nous avons essayé d'établir, au point de vue pratique, le rendement des houilles, des goudrons et des anilines commerciales en matières colorantes.

Avant d'entreprendre l'étude des matières colorantes dérivées de l'acide phénique et de la naphtaline, nous avons consacré un livre spécial, le *livre septième*, à l'examen chronologique des diverses théories émises pour expliquer la formation des nombreuses couleurs étudiées dans le livre précédent. Comme corollaire de cet examen, nous donnons les recherches analytiques auxquelles ont donné lieu ces théories. Enfin nous terminons ce livre septième par l'étude des méthodes proposées pour caractériser les couleurs dites d'aniline.

Les *livres huitième et neuvième* sont consacrés spécialement à l'examen de l'acide phénique, de la naphtaline et des matières colorantes qui en dérivent.

Nous avons procédé de la même manière que pour les couleurs d'aniline, c'est-à-dire que nous avons d'abord étudié les matières premières, acide phénique et naphtaline, au point de vue de leur composition, de leurs propriétés et de leur préparation dans le laboratoire et dans l'industrie; puis nous avons examiné les composés nitrés et chlorés de ces matières, puis les dérivés basiques ou non de ces composés nitrés, enfin les réactions colorées pratiques ou non, obtenues avec ces dérivés nitrés, chlorés, basiques, acides ou neutres.

Enfin le *livre dixième*, qui termine notre ouvrage, comprend les applications diverses des couleurs dérivées du goudron de houille ; les applications à la teinture et à l'impression commencent nécessairement ce livre ; puis vient un chapitre traitant des divers procédés de solubilisation des couleurs d'aniline, sur lequel nous appelons l'attention du lecteur.

L'étude des laques de couleurs d'aniline suit le précédent chapitre, puis viennent les applications diverses desdites couleurs à la fabrication des papiers peints, à la lithographie, aux encres d'imprimerie, à la photographie, etc., etc.; enfin le livre dixième est terminé par un chapitre consacré spécialement à des renseignements historiques commerciaux, destinés à faire connaître à nos lecteurs, ou à leur rappeler l'abaissement successif des matières premières et des dérivés colorés étudiés dans l'ensemble de l'ouvrage. Nous avons cru qu'indépendamment du but pratique des renseignements en question, il était intéressant de rassembler et de conserver pour l'avenir ces curieux documents commerciaux que plus tard il serait peut-être difficile de se procurer.

Nous avons enfin terminé notre ouvrage par un *appendice*, dont chaque note, correspondant à des renvois placés dans le cours de l'ouvrage, vient corroborer les faits avancés, ces notes étant les copies, in extenso, des pièces officielles ou originales desquelles ont été tirés lesdits faits.

La quantité considérable de matériaux qui constituaient notre manuscrit n'a pas permis, dans le format des Manuels-Roret, de faire un seul volume. — Aussi, pour rendre plus pratique l'usage des deux volumes composant notre ouvrage, nous avons fait suivre chaque volume d'une table analytique faite avec soin.

Tous les renseignements contenus dans le présent Manuel des couleurs d'aniline et autres, ont été puisés aux meilleures sources, soit dans les travaux déjà cités de MM. Hofmann, E. Kopp et Schutzenberger, soit dans les meilleurs traités de chimie organique, soit dans les journaux scientifiques et industriels, entre autres, dans le *Moniteur scientifique*, le *Répertoire de Chimie pure et appliquée*, les *Comptes-rendus de l'Académie des sciences*, les bulletins de diverses Sociétés savantes, principalement celui de la Société industrielle de Mulhouse, le *Technologiste*, l'*Invention*, divers journaux de teinture, les journaux scientifiques et industriels, anglais et alle-

mands ; soit enfin dans les brevets d'invention français visibles au ministère du commerce, de l'agriculture et des travaux publics, ou dans les brevets déchus visibles au Conservatoire des Arts et Métiers; soit dans les recueils officiels des brevets anglais et belges, etc.

Nous nous sommes fait d'ailleurs un devoir de publier les moindres sources auxquelles nous avons puisé, et d'indiquer aussi scrupuleusement que possible le nom des auteurs.

Dans un travail aussi compliqué comme renseignements théoriques et pratiques que l'est le nôtre, nous avons bien certainement fait des omissions; aussi prions-nous nos bienveillants lecteurs de vouloir bien nous les faire connaître, et de nous aider à rétablir la vérité, si involontairement nous avons commis des erreurs; ce sera avec une profonde reconnaissance que nous recevrons leurs observations sur ce qui se trouve dans notre ouvrage, ainsi que les documents qui peuvent ne pas être à notre connaissance, ou qui ont pu échapper à nos recherches.

Nous profitons de l'occasion que nous offre la publication de cet ouvrage pour adresser nos sincères remerciements à MM. Sidney Langlois, Larocque, Achille Bulard, Rangod-Pechiney et Félix Duprey, pour les renseignements pratiques et historiques qu'ils ont mis avec empressement à notre disposition.

Puteaux (Seine), le 1er décembre 1867.

TH. CHATEAU.

ERRATA.

Nous prions les lecteurs de vouloir bien attacher la plus grande attention aux présentes corrections.

Tome I.

Page 261. La *benzidine* est étudiée dans Berzélius (*Traité de Chimie*, 2e édition française, t. VI, page 245), sous le nom de *nilanine*.

La *benzidine* a été découverte en 1845 par Zinin.

Page 277. Par suite d'une erreur dans la pagination du manuscrit, l'*acide toluénylsulfamique* ou *acide thiotoluique* a été placé dans les dérivés de la toluidine. — Sa vraie place est évidemment à la suite du *nitrotoluène*, pages 231 et 232.

Page 317. Le *procédé de M. Falsan* doit être placé après le procédé de M. Brimmeyr (page 315).

Page 437. Le procédé de M. Holliday devrait être placé, page 422, après le procédé de M. J.-R. Geigy, de Bâle.

Page 438. *Synonymie des bleus d'aniline.* — Lire *oxyphénylamide* au lieu de *oxyphénylanilide*.

Tome II.

Page 54. *Violets de mauvéine de M. Perkin ;* — et page 57. *Violet d'aniline de M. Perkin.* — Le lecteur remarquera que ces deux notices correspondent au même procédé. — La deuxième, — page 57, — est seulement plus explicite.

Page 232. *Péonine* ou *coralline*. — Le procédé de fabrication de la *péonine* a été cédé par M. Jules Persoz à la maison Guinon, Marnas et Bonnet, de Lyon, à la date du 21 mars 1860.

Le nom de *péonine* a été donné par MM. Guinon, Marnas et Bonnet au rouge d'acide phénique, découvert par M. Persoz fils.

Page 235 et 291. *Découverte de l'azuline* ou *bleu d'acide phénique*. Le présent ouvrage était entièrement terminé comme impression, quand il m'a été communiqué, à la dernière heure, de nouveaux renseignements sur la véritable origine de l'*azuline*, lesquels, jusqu'ici, j'avais vainement cherchés.

Il résulte de ces renseignements, venus de sources des plus honorables, que M. Persoz fils est bien le promoteur de la découverte de l'azuline :

De passage à Paris, M. Marnas (de la maison Guinon, Marnas et Bonnet) aurait vu l'*azuline*, pour la première fois, dans le courant de juillet 1860 ; elle lui aurait été présentée en petite quantité sur un filtre par M. Jules Persoz lui-même, comme étant un dérivé obtenu en chauffant la *péonine* avec l'aniline. — Le lendemain de cette première communication, la réaction produisant l'azuline aurait été exécutée et expliquée à M. Marnas par M. Persoz père, au laboratoire de la Condition des soies de Paris.

La réaction de M. Persoz fils, transportée à l'usine de MM. Guinon, Marnas et Bonnet, à Lyon, fut *industrialisée* par M. Richoud, alors attaché à cet établissement, et qui, par des travaux très-méritants, favorisa l'heureuse exploitation de cette matière colorante.

Cette deuxième rectification se rattache à la

conclusion que nous avons cru devoir tirer de la lettre si énergique de M. Richoud. En présence d'une invention revendiquée par plusieurs personnes, et dont l'exploitation a précédé de plusieurs années la prise du brevet, le lecteur comprendra la difficulté d'indiquer dès le début toutes les origines, et nous saura gré du soin que nous mettons à enregistrer au dernier moment celles qui nous paraissent les plus fondées, quoiqu'elles puissent être contradictoires avec celles que nous avons précédemment enregistrées.

Page 315. Le *procédé de M. Léon Schuch* n'est pas à sa place. — Il doit être inscrit après les couleurs obtenues des dérivés naphtaliques (Chapitre III, livre dixième).

NOUVEAU MANUEL COMPLET

DE LA

FABRICATION ET DE L'EMPLOI

DES

COULEURS D'ANILINE

LIVRE PREMIER.

Composition élémentaire des principales matières organiques, naturelles et industrielles, d'où dérivent les matières colorantes étudiées dans cet ouvrage.

Les substances d'origine végétale et animale sont constituées par des composés beaucoup plus nombreux, bien plus variés sous le rapport des caractères chimiques, que les corps de la nature minérale.

Quatre corps simples de la chimie entrent dans la constitution de ces composés; ce sont : le *carbone*, l'*hydrogène*, l'*oxygène* et l'*azote*. Dans des cas assez rares, le soufre, le phosphore, le chlore, l'iode, le fer et quelques autres métaux viennent s'ajouter à ces quatre corps simples, dits *éléments organiques*.

Le carbone est l'élément organique par excellence, car il se trouve dans tous les composés organiques sans exception; aussi peut-on toujours mettre en évidence leur nature particulière en isolant par l'action du feu le carbone qu'ils renferment.

L'hydrogène et le carbone sont les éléments constitutifs d'un certain nombre de gaz, de liquides volatils, ou de substances solides, appelés *Carbures d'hydrogène* ou *hydrocarbures*; exemple : le gaz d'éclairage, les essences de térébenthine, de citron, la benzine, la naphtaline, le caoutchouc, etc.

Toutefois, l'oxygène se trouve associé à ces deux éléments dans la majorité des composés organiques; on constate sa présence dans la plupart des acides et des alcaloïdes végétaux, dans les matières grasses, le sucre, l'amidon, la substance ligneuse des végétaux, etc.

L'azote enfin, sans être aussi commun que le carbone, l'hydrogène et l'oxygène, les accompagne d'une manière constante dans quelques corps, ordinairement d'origine animale, tels que les composés albumineux, les alcaloïdes végétaux (quinine, morphine, nicotine, etc.), et beaucoup d'autres matières.

On donne le nom de *principe immédiat organique* à tout corps dont on ne peut séparer plusieurs sortes de matières sans en altérer la nature d'une manière évidente. Les principes immédiats organiques existent rarement à l'état de pureté dans les substances d'origine végétale ou animale; on doit, pour les étudier convenablement dans les êtres organisés, les séparer des autres principes avec lesquels ils se trouvent mélangés. La séparation de ces principes immédiats a reçu le nom d'*analyse organique immédiate*. Les opérations ayant pour but de déterminer la nature et les proportions des corps simples qui composent lesdits principes immédiats, ont été appelées *analyse élémentaire*.

La composition élémentaire des matières premières qui, soumises à l'action de la chaleur, donnent ces produits, autrefois des résidus perdus, d'où dérivent les matières colorantes que nous avons à examiner dans le courant de cet ouvrage, INFLUE PUISSAMMENT sur la *nature* et la *composition* de ces produits et de ces matières colorantes.

Il est donc essentiel, pour bien apprécier les phénomènes qui résultent de l'action de la chaleur sur les ma-

tières organiques, et comprendre les réactions qui se passent dans l'opération de la distillation sèche de ces matières, opération fondamentale sur laquelle repose la production des principes que la chimie transforme en matières colorantes, de connaître la composition élémentaire de ces matières premières.

Parmi les matières premières naturelles d'origine végétale ou animale, et les matières qui en dérivent, qu'elles soient produites dans le grand laboratoire de la nature ou par l'industrie, nous devons examiner spécialement la composition élémentaire des combustibles végétaux, tels que les *bois*, la *tourbe* ; celle des combustibles végétaux minéralisés ou *combustibles fossiles*, tels que les *lignites*, les *houilles*, l'*anthracite*; celle des produits provenant de la décomposition naturelle ou industrielle des combustibles ci-dessus, comme les *bitumes*, les schistes bitumineux, les *résines*; enfin la composition élémentaire de certaines matières animales qui, par la distillation sèche, donnent des produits contenant, toutes formées, les bases des matières colorantes dont nous entreprenons l'histoire.

DES BOIS.

Suivant M. Payen, les bois sont formés : 1° d'une matière qu'il désigne sous le nom de *cellulose*, offrant toujours la même composition, savoir : 44,44 de carbone, 6,17 d'hydrogène, et 49,39 d'oxygène dans les proportions nécessaires pour former de l'eau ; — 2° d'une matière incrustante, dont la composition est variable, suivant la nature du bois, mais qui est plus riche en carbone et qui renferme un petit excès d'hydrogène. En analysant la substance incrustante de différents bois, M. Payen a trouvé qu'elle était composée de quatre principes immédiats, qu'il a désignés sous les noms de *lignose*, *lignone*, *lignin* et *ligniréose*.

Voici un tableau donnant, d'après M. Payen, la composition immédiate du hêtre lavé et la composition élémentaire de chacun de ses produits constituants :

	Bois	Cellulose.	Matière incrustante.	MATIÈRE INCRUSTANTE : Lignose.	Lignone.	Lignin	Ligniréose.
	100 =	40 +	60 =	25.2 +	10.8	+ 21.6	+ 2.4
Carbone. .	50	44.44	54.73	56.10	50.10	62.25	67.91
Hydrogène	6.19	6.18	6.20	6 09	5.93	5.93	6.89
Oxygène. .	43 81	49.38	40.06	47.81	44.08	31.82	25.20

La matière incrustante est plus abondante dans le cœur des bois que dans leur aubier, et dans les bois durs et lourds que dans les bois tendres et légers.

Si les bois sont employés comme combustibles, la matière incrustante y est utile en raison de son excès d'hydrogène.

Si l'on considère les bois comme matière première de la fabrication de l'acide acétique et des autres produits liquides recueillis dans la distillation sèche du bois, il est utile de savoir qu'à poids égal aussi, la quantité, par exemple, d'acide acétique produit augmente avec la quantité de matière incrustante contenue dans les substances végétales. En effet, M. Payen a obtenu :

Pour 100 de chêne.	4.0	d'acide acétique
— 100 de peuplier.	3.6	—
— 100 de coton.	2 7	—
— 100 d'amidon.	2.3	—

100 de bois contenant 25 0/0 d'eau, peuvent donner 28 charbon, 33 eaux acides, 39 gaz = 100. — L'acide acétique obtenu $C^4H^4O^4$ représente au maximum 5 p. 0/0. En grand, on en peut recueillir 3 p. 0/0 du bois employé, il en reste toujours beaucoup dans les goudrons.

Il résulte des expériences de M. Violette, directeur de la poudrerie d'Esquerdes, que le bois, pris sur les diverses parties d'un même arbre et séché à 80°, présente es compositions élémentaires suivantes :

NATURE DES DIVERSES PARTIES DE L'ARBRE.		SUBSTANCES ÉLÉMENTAIRES TROUVÉES DANS 100 PARTIES DE BOIS.			
		Carbone.	Hydrogène.	Oxygène et azote.	Cendres.
Feuilles.		45.015	6.971	40 910	7.118
Petites branches.	Ecorce.	52.496	7.312	36.737	3.454
	Bois.	48.359	6.605	44 730	0.304
Moyennes branches.	Ecorce.	48.855	6.342	41.121	3.682
	Bois.	49.902	6 607	43.356	0.134
Grosses branches	Ecorce.	46.871	5 570	44.656	2.903
	Bois.	48.003	6.472	45.170	0.354
Tronc.	Ecorce.	46.267	5.930	44.755	2.657
	Bois.	48.925	6.460	44.319	0.296
Grosse racine.	Ecorce.	49.085	6.024	48.761	1.129
	Bois.	49.384	6 286	44.108	0.231
Moyenne racine.	Ecorce.	50.367	6.069	41 920	1 643
	Bois.	47.390	6.259	46.126	0.223
Racine chevelue avec écorce		45.063	5.036	43.503	5.007

De ce tableau, il résulte les faits suivants :

1° Les éléments constitutifs du bois sont inégalement distribués dans les diverses parties d'un même arbre;

2° Les feuilles et les racines chevelues ont à peu près la même composition ;

3° Le bois a sensiblement la même composition dans toutes les parties du même arbre ;

4° Les feuilles et les racines extrêmes renferment moins de carbone que l'écorce et le bois ;

5° Les feuilles et les racines extrêmes contiennent beaucoup plus de matières minérales que les autres parties de l'arbre, et toutes les écorces en contiennent plus que le bois (1).

D'autre part, voici d'après le travail (2) que M. Eugène Chevandier, ancien élève de l'école centrale, sous-directeur de la manufacture des glaces de Cirey en 1844, a présenté à l'Académie des sciences en 1844, la composition élémentaire des différents bois, comme troncs, menus brins et branchages composant les fagots. Les expériences ont été faites dans le laboratoire de M. Dumas et sous les yeux de ce savant.

Les différents bois ont été réduits en poudre et desséchés à 140 degrés, avant d'être soumis à l'analyse. Les expériences ont eu lieu sur plusieurs échantillons, et souvent elles ont été répétées.

Le tableau ci-dessous donne les résultats moyens qui ont été obtenus pour chaque espèce de bois.

(1) Violette. — *Annales de Chimie et de Physique*, t. XXXIX.

(2) Eug. Chevandier. — *Annales de Chimie et de Physique*, t. 10.

NOMS DES BOIS.	CARBONE.	HYDROGÈNE	OXYGÈNE.	AZOTE.	CENDRES.
Hêtre	0.4936	0.0601	0 4269	0.0091	0.0100
Chêne.	0.4964	0.0592	0.4116	0.0129	0 0197
Bouleau.	0 5020	0.0620	0 4162	0.0115	0.0081
Tremble.	0.4937	0.0621	0 4160	0.0096	0.0186
Saule	0.4996	0.0596	0.3956	0.0096	0.0337
Menus brins et branchages composant les fagots.					
Hêtre	0.5017	0 0612	0.4038	0 0105	0.0177
Chêne.	0.4996	0.0602	0 4110	0.0100	0.0190
Bouleau.	0.5124	0.0622	0 4017	0.0105	0.0132
Tremble.	0.4950	0.0609	0 4043	0.0100	0.0298
Saule	0.5154	0.0626	0.3621	0.0141	0.0457
Moyenne des deux essais.					
Pour les *bois*	0 4970	0.0606	0.4130	0.0105	0.018
Pour les *fagots*	0.5046	0 0614	0.3965	0.0111	0.025

Si on compare les analyses de M. Violette avec celles de M. Chevandier, on voit que la composition moyenne du bois du tronc et des branches moyennes est un peu inférieure chez le second analyste ; la différence provient probablement de ce que, dans ces deux séries d'expériences, les bois ont été séchés à des températures différentes.

Au point de vue de la composition élémentaire des bois, nous pouvons donc admettre comme résultat moyen de ces deux séries d'analyses, que les bois desséchés à 140° contiennent en centièmes :

Carbone.	0.50
Hydrogène..	0.06
Oxygène.	0.41
Azote..	0.01
Cendres.	0.02

ou 0.50 de carbone, 0.01 d'hydrogène libre, 0.46 d'oxygène et d'hydrogène dans le rapport nécessaire pour faire de l'eau (HO), 0,01 d'azote et 0,02 de cendres.

DE LA TOURBE.

La *tourbe,* comme on le sait, provient de l'altération qu'éprouvent dans les lieux marécageux les plantes aquatiques herbacées. Néanmoins, tous les marais ne renferment pas de la tourbe; il faut donc nécessairement admettre que la formation de ce combustible exige ou des espèces particulières de végétaux, ou des circonstances qui ne se rencontrent pas partout.

La tourbe des marais, la seule qui est communément employée, présente des caractères qui varient suivant la profondeur à laquelle elle a été prise. A la surface du sol la tourbe est lâche et formée de végétaux à peine décomposés ; à mesure que l'on s'enfonce davantage dans la couche, elle devient plus compacte, plus noire, et les débris organiques qui la composent sont plus altérés; enfin, dans les dernières assises, elle ne laisse plus apercevoir de traces de végétaux.

Les tourbes renferment toujours une certaine quantité d'eau, de terre et de sable.

La tourbe des marais n'est jamais enfouie profondément; elle est ordinairement recouverte d'une couche de terre ou de sable de quelques décimètres d'épaisseur. Les couches de tourbe atteignent souvent une grande épaisseur : on en connaît qui ont plus de 10 mètres. — Les bancs de tourbe ont fréquemment une très-grande étendue. Ils sont beaucoup plus répandus dans le Nord que dans le Midi.

La tourbe s'extrait en mottes carrées de la grosseur d'une brique. Elle est ordinairement séchée sur le lieu même de l'exploitation, et renferme alors au moins 30 pour 100 d'eau qu'on ne peut dégager qu'en la chauffant à une température assez élevée.

Les tourbières les plus considérables de la France sont :

1° Celles de la vallée de la Somme, entre Amiens et Abbeville; 2° celles des environs de Beauvais; 3° celles de la rivière d'Essonne, entre Corbeil et Villeroi ; 4° celles des environs de Dieuze. — La Hollande, la Westphalie, l'Autriche, la Bavière, l'Ecosse et la Russie sont très-riches en tourbes.

Le tableau suivant donne, d'après les analyses de M. Regnault, la composition élémentaire des tourbes françaises les plus estimées.

En comparant ces analyses à celles du ligneux, on voit que la proportion de carbone est plus considérable dans la tourbe que dans le ligneux et que l'hydrogène se trouve en excès sur l'oxygène.

Comme composition immédiate, la tourbe se rapproche beaucoup du terreau.

DÉSIGNATION DES TOURBES.	COMPOSITION.				Hydrogène en excès.	DÉDUCTION FAITE des cendres.		
	Carbone.	Hydrogène.	Oxygène et azote.	Cendres.		Carbone.	Hydrogène.	Oxygène et azote.
Tourbe de Valcaire, près Abbeville.	57.05	5.63	31.76	5.58	1.69	60.40	5.96	33.64
Tourbe de Long ou Louy, près Abbeville.	58.09	5.93	31.37	4.61	2.04	60.89	6.21	32.90
Tourbe du Champ-de feu, près de Framont.	57.79	6.11	30.97	5.33	2.30	61.05	6.45	32.50
Tourbe des environs de Laybach.	65.59	5.60	24.67=O 2.04=Az	2.10	»	»	»	»

COMBUSTIBLES FOSSILES.

LIGNITES, HOUILLES, ANTHRACITES.

Jusqu'ici nous avons examiné des combustibles d'origine végétale évidente :

Les combustibles fossiles ont probablement tous aussi la même origine, mais elle n'est visible que dans certains lignites. Les houilles et les anthracites ont une pâte homogène dans laquelle il est impossible de découvrir les plus légères traces de structure organique ; mais comme on constate un passage continu des lignites conservant la structure des plantes qui les ont formés, aux houilles et aux anthracites, il n'est pas permis de douter de la communauté d'origine de ces différentes substances.

Si on se place au point de vue géologique, on constate que la tourbe appartient aux terrains d'alluvion les plus modernes; au-dessous, dans les terrains tertiaires et dans les couches supérieures des terrains secondaires, se trouvent les lignites ; les couches inférieures de ces derniers terrains ne renferment plus que de la houille; enfin, et toujours au-dessous, les terrains intermédiaires renferment l'anthracite.

DES LIGNITES.

Les lignites se présentent sous des aspects très-différents. Tantôt ils ont une couleur brune et une texture ligneuse, et quelquefois une apparence terreuse; tantôt ils sont noirs, à structure ligneuse, ou en masse homogène à cassure résineuse. Les lignites terreux sont employés comme combustibles.

D'après leurs caractères, les lignites sont classés en *lignites parfaits*, *lignites imparfaits* et *lignites passant au bitume*.

On trouve en France des dépôts plus ou moins considérables de lignites terreux aux environs de Soissons et de Laon (Aisne) ; à Montdidier (Somme) ; à Sainte-Marguerite, près de Dieppe ; à Ruelle (Ardennes) ; à Palieuc, près d'Orange (Vaucluse).

Voici, d'après M. Regnault, la composition élémentaire des lignites de diverses natures et de diverses provenances.

DÉSIGNATION ET PROVENANCE DES LIGNITES.		Densité.	COMPOSITION.				Hydrogène en excès.	DÉDUCTION FAITE des cendres.				1000 AT. de carbone sont unis avec atomes	
			Carbone.	Hydrogène.	Oxygène et azote.	Cendres.		Coke à la calcination.	Carbone.	Hydrogène.	Oxygène et azote.	Hydrogène.	Oxygène.
Lignite parfait	de Dax	1.272	70.49	5.59	18.93	4.99	3.32	49.1	74.19	5.88	20.13	970	207
	des Bouches-du-Rhône	1.254	63.88	4.58	18.11	13.43	2.41	41.1	73.79	5.29	26.92	878	217
	de Mont-Mésiner	1.351	71.71	4.85	21.67	1.77	2.25	48.5	73.00	4.93	22.07	827	231
	des Basses-Alpes	1.276	70.02	5.20	21.77	3.01	2.59	49.5	72.19	5.36	22.45	910	238
Lignite imparfait	de Grèce	1.185	61.20	5.00	24.78	9.02	2.03	38.9	67.28	5.49	27.23	1000	309
	de Cologne (terre d'ombre)	1.100	63.29	4.98	24.24	5.49	1.83	36.1	66.96	5.27	27.77	964	318
	d'Usnach (bois fossile)	1.167	56.04	5.70	36.07	2.19	1.38	»	57.29	5.83	36.88	1247	492
Lignite passant au bitume	Ellebogen	1.157	73.79	7.46	13.79	4.96	5.81	27.4	77.64	7.85	14.51	1238	143
	Cuba	1.197	75.85	7.25	12.96	3.94	5.70	39.0	78.96	7.55	13.49	1257	126
Asphalte		1.063	79.18	9.30	8.72	2.80	8.26	9.0	81.46	9.57	8.97	1438	84

Ces analyses font voir que :

1° Pour les *lignites parfaits*, la somme des quantités d'oxygène et d'hydrogène est de 27 à 28 en moyenne, et que la quantité d'hydrogène total est de 7,50.

2° Pour les *lignites imparfaits*, la somme des quantités d'oxygène et d'hydrogène augmente très-notablement, puisqu'elle s'élève à 35, tandis que la quantité d'hydrogène total s'abaisse en moyenne à 17.

3° Pour les *lignites passant au bitume*, la somme des quantités d'oxygène et d'hydrogène est de 40, c'est-à-dire s'élève encore, mais peu, tandis que la quantité d'hydrogène total double presque, en s'élevant à 13.

4° Que, en passant des lignites parfaits aux lignites imparfaits, les lignites perdent du carbone, tandis qu'ils en gagnent en devenant bitumineux.

Les lignites se distinguent par deux propriétés caractéristiques : 1° ils sont en grande partie formés d'une matière soluble dans la potasse, désignée sous le nom d'*acide ulmique ;* 2° ils donnent pour produit de leur distillation un charbon pulvérulent ou de même forme que la masse distillée. Jamais ces deux caractères ne se trouvent réunis, ni dans les houilles, ni dans les anthracites.

Les lignites terreux sont employés comme combustibles; il en est qui, par une plus profonde altération, ont acquis une structure schisteuse et sont accompagnés de pyrites et qui pour cette raison sont employés dans d'importantes exploitations d'alun.

Pour compléter ces renseignements sur les lignites, nous donnons page 14, d'après les analyses de MM. Unger, Kœttig, Gmelin, Woskressensky, Karsten, Erdmann, la composition élémentaire de divers lignites étrangers :

DÉSIGNATION DES LIGNITES.	CARBONE.	HYDROGÈNE.	OXYGÈNE.	EAU HYGROMÉTRIQUE.	CENDRES.
Lignite passant au pechkohle de Habichtwalo.	54.18	4.20	29.98	11.11	3.30
Lignite inférieur du Hirschberg.	52 90	4.09	21.91	16.10	4.92
Lignite moyen du Hirschberg.	54.96	4.01	22 31	15 52	3.30
Lignite à texture de bois de Rigenkuhl-Hirschberg.	51 70	5 25	30.37	11.39	1.29
Lignite de Stilberg.	50.78	4.62	21.38	16.27	6.95
Lignite de Schœnfeld.	39.65	3.25	13.01	19.00	5.00
Lignite de Grosspriessen.	45.90	3.45	18.15	18.00	4.05

DES HOUILLES.

Les *houilles* ou *charbons de terre* sont toujours noires, tantôt schisteuses, tantôt compactes. Elles sont formées par un mélange de différents corps insolubles dans tous les dissolvants, et que l'on n'a pu, par conséquent, séparer les uns des autres.

La *propriété collante* des houilles, c'est-à-dire la faculté qu'elles ont de se ramollir et de se coller au feu, dépend non-seulement du rapport entre l'oxygène et l'hydrogène, mais encore de la quantité absolue de ces deux corps. Une houille est d'autant plus collante qu'elle contient un plus grand excès d'hydrogène par rapport à l'oxygène; quand la proportion d'hydrogène devient très-considérable, comme dans les bitumes, il ne reste sensiblement plus de coke, presque tout le carbone passe alors à l'état de produits volatils.

Sous le rapport de leur conduite au feu, les houilles sont rangées en 5 classes :

Les *houilles grasses maréchales ;*
Les *houilles grasses et dures;*
Les *houilles grasses à longues flammes*;
Les *houilles sèches à longues flammes ;*
Les *houilles sèches à courtes flammes.*

Les *houilles grasses et dures* servent surtout pour la fabrication du coke.

Les *houilles grasses maréchales,* ainsi que les *houilles grasses à longues flammes,* sont surtout employées dans la fabrication du gaz d'éclairage.

Les *houilles sèches* ou *maigres à longues flammes* sont employées pour chauffer les chaudières à vapeur.

Ci-dessous, nous donnons, d'après les analyses de M. Regnault, la composition élémentaire des diverses qualités de houilles extraites des terrains de transition et des terrains secondaires (1).

(1) Regnault. — *Annales de Chimie et de Physique,* tome LXVI, p. 353.

DÉSIGNATION ET PROVENANCES DES HOUILLES.		Densité.
TERRAINS DE TRANSITION. *Formation carbonifère.*		
Houilles grasses et dures.	Alais (Rochebelle)	1.322
	Rive-de-Gier (P. Henry)	1.315
Houilles grasses maréchales.	Rive-de-Gier, 1	1.298
	Grand-Croix, 2	1.302
	Newcastle (Richardson)	1.280
Houilles grasses à longues flammes.	Cimetière, 1	1.288
	— 2	1.294
	Couzon, 1	1.298
	— 2	1.311
	Lavaysse	1.284
	Lancashire (cannel-coal)	1.317
	Epinac	1.353
	Commentry	1.319
	Flénu de Mons, 1	1.276
	— 2	1.292
Houilles sèches à longues flammes.	Blanzy	1.362
HOUILLES DES TERRAINS SECONDAIRES.		
Houille d'Obernkirchem		1.279
— de Céral		1.294
— de Noroy		1.410
Jayet de Saint-Girons		1.316
— de Bélestat		1.305

COMPOSITION.				Hydrogène en excès.	DÉDUCTION FAITE des cendres.				1000 AT. de carbone sont unis avec atomes	
Carbone.	Hydrogène.	Oxygène et azote.	Cendres.		Coke donné à la calcination	Carbone.	Hydrogène.	Oxygène et azote.	Hydrogène.	Oxygène.
89.27	4.85	4.47	1.41	4.23	77.7	90.55	4.92	4.53	666	38
87.85	4.90	4.29	2.96	4.30	76.3	90.53	5.05	4.42	684	37
87.45	5.14	5.63	1.78	4.36	68.5	89.04	5.23	5.73	719	49
87.79	4.86	5.91	1.44	4.04	69.8	89.07	4.93	6.09	678	51
87.95	5.24	5.41	1.40	4.49	»	89.19	5.31	5.50	729	47
82.04	5.27	9.12	3.57	4.00	70.9	85.08	5.46	9.46	786	85
84.83	5.61	6.57	2.99	4.69	69.1	87.45	5.77	6.78	808	59
82.58	5.59	9.11	2.72	4.32	64.6	84.89	5.75	9.36	830	84
81.71	4.99	7.98	5.32	3.88	65.6	86.30	5.27	8.43	748	75
82.12	5.27	7.48	5.13	4.23	57.9	86.56	5.56	7.88	787	70
83.75	5.66	8.04	2.55	4.54	57.9	85.81	5.85	8.34	834	74
81.12	5.10	11.25	2.53	3.53	62.5	83.22	5.23	11.55	769	106
82.72	5.29	11.75	0.24	3.65	63.4	82.92	5.30	11.78	783	117
84.67	5.29	7.94	2.10	4.18	»	86.49	5.40	8.11	765	72
83.87	5.42	7.03	3.68	4.44	»	87.07	5.63	7.30	782	64
76.48	5.23	16.01	2.28	3.09	57.0	78.26	5.35	16.39	837	160
89.50	4 83	4.67	1.00	4.27	77.8	90.40	4.88	4.72	661	40
75.38	4.74	9.02	1.86	2.66	53.3	84.56	5.32	10.12	771	92
63.28	4.35	13.17	19.20	2.77	51.2	78.32	5.38	16.30	841	159
72.94	5.45	17.53	4.08	3.35	42.5	76.05	5.69	18.26	916	184
75.41	5.79	17.91	0.89	3.64	42.0	76.09	5.84	18 07	941	182

Ces analyses font nettement voir que dans les combustibles de la formation carbonifère des terrains de transition, le carbone augmente à mesure que les houilles deviennent grasses et dures, tandis que l'oxygène diminue. Elles font aussi voir que l'hydrogène reste sensiblement dans les mêmes proportions pour tous, soit 8 à 9 0/0, y compris l'hydrogène en excès.

Elles démontrent aussi que dans les combustibles des terrains secondaires, le carbone est en moins forte proportion que dans ceux des terrains de transition, tandis qu'au contraire l'oxygène augmente.

Il résulte aussi de ce tableau que :

1° Pour les *houilles grasses maréchales*, la somme des quantités d'oxygène et d'hydrogène est à peu près de 11 pour 100, et les quantités d'oxygène et d'hydrogène sont à peu près égales.

2° Pour les *houilles grasses et dures*, la somme des quantités d'oxygène et d'hydrogène est à peu près 9, et la différence des poids de ces deux corps est encore très-petite.

3° Pour les *houilles grasses à longues flammes*, la somme des quantités d'oxygène et d'hydrogène s'élève à 15 en moyenne, et la différence des poids de ces deux corps est de 2.

4° Enfin, pour les *houilles sèches à longue flamme*, la somme des quantités d'oxygène et d'hydrogène s'élève jusqu'à 21, et la différence des poids de ces deux corps est de 10, c'est-à-dire que l'hydrogène diminue plus encore.

5° Que l'excès d'hydrogène est pour ces 4 espèces de houille, sensiblement le même, soit 4 pour 100.

D'autre part, nous donnons ci-après la composition élémentaire des houilles considérées au point de vue de leur nature et de la nature du coke qu'elles fournissent.

Ces analyses sont extraites des travaux de Ure, Karsten, Kœttig, etc.

DÉSIGNATION DES HOUILLES.	CARBONE.	HYDROGÈNE.	OXYGÈNE	AZOTE.	CENDRES.
Houilles schisteuses. 1.	70.95	5.18	13.55 (oxygène et azote)		10.32
—— . 2.	68.39	5.06	12.55		14.00
Houilles calcaires. . 1.	66.86	4.81	11.74		16.59
—— . 2.	58 68	4 48	9.83		27.01
Houilles schisteuses (galerie d'Oppel).	62.35	4.50	11.90		9.05
—— (galerie de Doehlner)	60 10	11.00	4.45		12 25
Houilles calcaires (galerie d'Oppel).	61.85	4 40	11.85		15 30
—— (galerie de Doehlner)	54 20	9.10	4.15		24 95
Houille esquilleuse.	70.9	4 3	24 8	»	»
Houille compacte.	72.2	3.9	21.1	2.1	»
Houilles à coke très-boursouflé de Kilkenny (Irlande).	74.47	5.40	19 61	»	0.50
Houilles à coke très-boursouflé de Lamark (Westphalie)	87.68	3.21	8.11	»	1.00
Houilles à coke très-boursouflé d'Eschweiller, près d'Aix-la-Chapelle.	89.16	3.20	6.45	»	1.18
Houilles à coke boursouflé. de Wellesweiler, près Saarbrück.	81.32	3.23	14.62	»	1 00
Houilles à coke boursouflé. de Newcastle.	83.26	3.20	12.67	»	0.86
Houilles à coke fritté et pulvérulent de Beulthen (Silésie)	78.39	3.21	17 97	»	0 63
Houilles à coke fritté et pulvérulent de Lamark (Westphalie)	92.10	1.11	5.79	»	1 00
Houilles à coke fritté et pulvérulent de Berzenskonitz (Silésie)	73.88	2.76	20.48	»	2.88

Ces analyses démontrent :

1° Que les houilles calcaires sont moins riches en carbone (charbon) et en oxygène et azote que les houilles schisteuses.

2° Que les houilles esquilleuses et compactes sont très-riches en oxygène et que les premières renferment plus de cet élément que les secondes.

3° Que les houilles donnant des cokes frittés et pulvérulents, contiennent, en général, moins d'hydrogène que les houilles donnant des cokes boursoufflés.

DES ANTHRACITES.

Pour compléter ce que nous avons à dire sur la composition élémentaire des combustibles fossiles, il nous reste à parler des anthracites que l'on trouve, ainsi que nous l'avons déjà dit, dans les terrains secondaires et de transition.

L'anthracite est un combustible qui a l'apparence de la houille, mais il est plus brillant et ne tache pas les doigts ; il est très-difficile à brûler, ou du moins il ne brûle qu'à une température élevée.

La quantité d'azote est en général très-faible dans les anthracites.

Il existe des mines très-puissantes d'anthracite aux Etats-Unis, dans le pays de Galles et en France, mais on est loin, surtout en France, de l'utiliser dans tous les cas où l'on emploie la houille.

Voici, d'après les analyses de MM. Regnault (1) et Jacquelain (2), la composition élémentaire des anthracites des terrains secondaires et de transition :

(1) Regnault. — *Ann. de Chim. et de Phys.*, tome LXVI, p. 353.
(2) Jacquelain. — *Ann. de Chim. et de Phys.*, tome LXXIV, p. 209.

PROVENANCES DES ANTHRACITES.	Densités.	COMPOSITION. Carbone.	Hydrogène.	Oxygène et azote.	Cendres.	DÉDUCTION FAITE des cendres. Coke donné à la calcination.	Carbone.	Hydrogène.	Oxygène et azote.	1000 AT. carbone sont unis avec atomes Hydrogène.	Oxygène.
TERRAINS DE TRANSITION. *Formation carbonifère.*											
A. de la Mayenne (Regnault). . . .	1.367	91.98	3.92	3.16	0.94	90.9	92.85	3.96	3.19	522	26
A. de Bolduc, près de Maëstricht (Regnault).	1.343	91.45	4.18	2.12	2.25	89.1	93.56	4.28	2.16	560	17
A. de Sablé (Sarthe) (Jacquelain).	»	87.22	2.49	3.39	6.90	»	»	»	»	»	»
A. du pays de Galles (Regnault). .	1.348	92.56	3.33	2.53	1.58	91.3	94.05	3.38	2.57	440	21
A. de Swansea (Angl.) (Jacquelain).	»	90.58	3.60	4.10	1.72	»	»	»	»	»	»
A. de Pensylvanie (Regnault).. . .	1.462	90.45	2.43	2.45	4.67	89.5	94.69	2.55	2.56	329	20
TERRAINS SECONDAIRES.											
A. de La Mure (Isère) (Regnault). .	1.362	89.77	1.67	3.99	4.57	89.5	94.07	1.75	4.18	227	34
A. de Macot (Savoie) (Regnault). .	1.919	71.49	0.92	1.12	26.47	88.9	97.23	1.52	1.52	156	12
A. de Vizille (Isère) (Jacquelain). .	»	94.09	1.85	2.85	1.90	»	»	»	»	»	»

Ces analyses démontrent :

1° Que les anthracites du terrain secondaire sont moins riches en carbone, en hydrogène et même en oxygène que les anthracites des terrains de transition.

2° Que pour les anthracites, la somme de l'oxygène et de l'hydrogène, considérée par rapport à celle des houilles, descend à 5 ou 6 et même à 2, et la quantité relative d'hydrogène diminue.

DES BITUMES ET ASPHALTES. — DES NAPHTES.

On nomme *bitumes* des matières visqueuses, ordinairement noires ou brunes, qui se fondent assez facilement tantôt à la température de l'eau bouillante, ou même au-dessous, tantôt à une température plus élevée.

Le nom d'*asphaltes* s'applique plus particulièrement aux bitumes solides.

Les bitumes et asphaltes répandent à l'état de fusion naturelle ou artificielle une odeur particulière plus ou moins forte ; ils brûlent aisément et ne laissent qu'un très-petit résidu charbonneux, toujours très-léger, et facile à incinérer.

Les bitumes et asphaltes appartiennent aux terrains secondaires et tertiaires ; mais c'est à la base de ces derniers surtout qu'ils sont très-abondants.

Les bitumes et asphaltes proviennent probablement de la décomposition, ou plutôt de la distillation naturelle des combustibles fossiles et particulièrement des lignites très-carbonés et des houilles. On les rencontre d'ailleurs dans les mêmes terrains et dans le voisinage de ces combustibles.

Soumis à la distillation, les bitumes donnent des matières plus ou moins visqueuses, quelquefois des huiles assez liquides sur lesquelles nous aurons à revenir.

Les roches et matières minérales qui composent les terrains où se trouvent les bitumes sont imprégnées d'une plus ou moins grande quantité de bitume, et constituent ce qu'on appelle une *mine* ou *roche bitumineuse* ou

asphaltique, un *minerai bitumineux* ou *de bitume*, une *mine d'asphalte*.

La France possède un assez grand nombre de dépôts bitumineux; on en trouve dans les tufs basaltiques de l'Auvergne (aux *Roys*, au *Puy-de-la-Bourrière*, à *Chamaillère*, à *Lusset* et à *Malintrat*); dans les terrains tertiaires à Gabian, près de Pézenas, à Lobsann et à Bechelbronn (Bas-Rhin); dans les dépôts crétacés supérieurs à Orthez et à Caupenne, près de Dax; à Seyssel, près de la perte du Rhône dans l'Isère, à Bastenne dans les Landes, etc.

Les dépôts bitumineux sont également fort abondants en Suisse, dans différentes parties de l'Allemagne, de la Russie, de la Pologne, du Nouveau-Monde, etc. (1).

La richesse en bitume d'une roche bitumineuse s'évalue par la proportion de cette roche qui est soluble dans les hydrogènes carbonés, tels que l'essence de térébenthine, l'huile de naphte, et surtout la benzine.

Le minerai de bitume est d'abord desséché, puis mis en digestion à chaud dans de la benzine. La benzine dissout tout le bitume proprement dit, en sorte qu'en la filtrant et en la faisant évaporer dans une cornue de verre tarée, et en arrêtant l'opération avant le dégagement de l'eau, on obtient directement le poids du bitume contenu dans le minerai. Par différence on obtient le poids de la gangue qui peut être un calcaire, une argile, un grès, une roche feldspathique.

Une calcination en vase clos, donne les matières volatiles et le coke.

On doit aussi déterminer la densité des bitumes, car elle est en relation intime avec leur composition.

Ci-dessous, nous donnons la composition élémentaire de plusieurs asphaltes et bitumes naturels d'après les analyses de MM. Boussingault, Regnault, Kersten, Henry fils, Ebelmen.

(1) Voir la Monographie complète des diverses roches bitumineuses de France, d'Europe et du Nouveau-Monde, dans notre « *Technologie du Bâtiment*. » Tome II, page 337 et suivantes.

PROVENANCES DES ASPHALTES ET BITUMES.	CARBONE.	HYDROGÈNE.	OXYGÈNE.	AZOTE.	CENDRES.
Asphalte des terrains tertiaires (M. Regnault). . .	79.18	9.30 + 8.26 (excès)	8.72		2 80
Asphalte de Bechelbronn (Bas-Rhin) (M. Boussingault).	87.1	11 3	1.6	»	»
— visqueux (id.) (id. . . .	86.3	12.5	»	»	»
— vierge (id.) (id). . .	87.0	11.1	1.11		»
Bitume liquide des environs de Hatten (Bas-Rhin) (M. Boussingault).	87.4	12.6	0.4		»
Asphalte de Bastenne (M. Ebelmen).	85.74	9.58	2 88	1.80	8 45
— de Pont-du-Château (id.).	77.52	9 58	10.53	2.37	1.80
— de Pontnevey (id.).	67.43	7.22	23.00	1.37	15.83
Bitume de France (M. Henry fils).	58.26	4.89	36.75	0.10	»
— d'Angleterre (id.).	52.25	7.49	40.11	0.15	»

Asphalte des environs de Naples (M. Ebelmen). . .	81.83	8 28	8.83	1.06	5.13
— solide de Coxitambo, près Cuença (Pérou) (M. Boussingault).	87.3	9.7	1.60		»
Le même (par M. Kersten).	88 63	9.69	1.62		»
Bitume élastique : (caoutchouc fossile, idrialine, élatérite, dapèche, résine élastique).					
Bitume d'Odin, en Derbyshire (d'après M. Henry fils).	52.250	7.496	40.100	0.154	»
— de Montrelais (le même).	58.260	4.890	36.746	0.104	»
D'après M. Woehler (1) n° 1.	91.828	5.299	2.873	»	»
D'après M. Woehler (1) n° 2.	94.56	5.45	»	»	»
— M. Laurent.	93 6	5.3	»	»	»
— M. Schrœtter.	94 50	5.19	»	»	»
— M. Dumas	94.90	5.1	»	»	»

(1) M. Woehler, par une première analyse de l'idrialine, donne à ce bitume la formule $C^{12}H^{14}O$.

MM. Laurent, Schrœtter et Dumas, et M. Wœhler par une seconde analyse, donnent au bitume élastique la formule C^3H.

NAPHTE — PÉTROLE. — On donne le nom de *naphte*, ou *d'huile de naphte* ou de *pétrole* à une huile odorante qu'on rencontre toute formée dans la nature minérale, et qui présente une grande analogie avec l'huile obtenue par la distillation des bitumes et des asphaltes. Ces substances, d'ailleurs, accompagnent souvent le naphte.

L'huile de naphte est toujours souillée de matières étrangères qui la colorent en brun plus ou moins foncé; dans cet état, elle porte généralement le nom de *pétrole*.

On trouve en abondance le pétrole sur les bords de la mer Caspienne, en Perse, en Chine, en Italie (au village d'Amiano, dans l'ex-duché de Parme), au Canada, aux Etats-Unis, dans les contrées de l'Ohio, de la Virginie, de la Pensylvanie, du Kentucky, de la Kenhawa, etc.

En France, le pétrole de Gabian (Hérault) jouit d'une certaine réputation comme vermifuge.

Origine des sources à pétrole. — Les gisements du pétrole appartiennent, d'après M. Gauldrée-Boileau, aux *terrains silurien et dévonien.*

« Les roches du *silurien supérieur* et du *dévonien* paraissent plus riches en huile minérale que celles du *silurien inférieur*. — Les vastes réservoirs de pétrole de l'Amérique ou du Canada se trouvent dans les couches calcaires des deux formations que nous venons d'indiquer, dans le *calcaire du Niagara* pour l'étage silurien, et dans le *calcaire cornifère* pour l'étage dévonien (1). »

M. Sterry-Hunt, chimiste du *Geological Survey,* à Londres, après avoir démontré que le calcaire qui contient l'huile minérale est d'origine marine et ne renferme d'autres restes organiques que ceux d'animaux marins, « est conduit à conclure que ces hydrocarbures proviennent d'une décomposition de ces tissus. On sait que ces tissus diffèrent peu de ceux des plantes qui, dans plusieurs for-

(1) Ces renseignements et ceux qui suivent sont extraits d'une excellente étude, intitulée « *le Pétrole,* » que MM. E. Soulier et H. Haudouin, ingénieurs civils, ont publiée dans la Bibliothèque des professions industrielles et agricoles de E. Lacroix, et à laquelle, pour tout ce qui concerne le pétrole, nous renvoyons le lecteur.

mations récentes, ont donné naissance à des bitumes. Nous pouvons supposer que beaucoup d'animaux gélatineux, et peut-être même des plantes, dont les restes ont disparu, peuvent avoir contribué à former le pétrole. »

Les études de M. Gauldrée-Boileau tendent à donner à l'huile minérale une origine tout analogue à la précédente.

M. Abraham Gesner donne à l'huile de pétrole une origine semblable à celle de la houille. Cette opinion, disent MM. E. Soulier et H. Haudouin, n'est pas en désaccord avec celles ci-dessus citées; seulement, elle paraît ne pas admettre d'autre origine que l'origine végétale. Voici comment s'exprime M. A. Gesner :

« Les sources d'huile se rencontrent en général dans le voisinage immédiat de couches de houille et disséminées dans le même bassin. Il n'y a pas à douter que la houille et le pétrole aient une origine commune. On a émis l'idée que le pétrole provenait de la distillation des anthracites de Pensylvanie et des régions voisines, parce que ces anthracites ne contiennent pas de bitume; mais les couches d'anthracites sont séparées des houilles grasses et des sources de pétrole par la chaîne des Alleghanys, et il est à peine raisonnable d'admettre que le bitume distillé ait pu traverser la masse énorme de ces montagnes élevées, formées de roches primitives et métamorphiques. »

Ce qu'il y a de certain, c'est que le pétrole a des points de ressemblance très-nombreux avec les houilles. Il se présente sous plusieurs formes, depuis une fluidité parfaite et des teintes jaunes claires, jusqu'à la couleur et la consistance de certains charbons. On passe par transitions insensibles du pétrole liquide aux bitumes solides comme ceux de Naples, de Cuba ou de la Trinité. — « Ces apparences, ajoutent avec raison MM. E. Soulier et H. Haudouin, varient avec les circonstances chimiques qui entourent le pétrole, soit à l'air, soit dans l'intérieur de la terre; ainsi le pétrole liquide exposé à l'air s'évapore, absorbe l'oxygène et prend une consistance de plus en plus solide, jusqu'à celle de certains charbons. »

Plusieurs chimistes se sont occupés de l'analyse élémentaire du naphte rectifié (1).

MM. Th. de Saussure, Thomson, Ure, R. Hermann et Dumas le considèrent comme un principe unique, mais il résulte des analyses plus récentes de MM. Blanchet et Sell, et MM. Pelletier et Walter, que l'huile de pétrole rectifiée renferme plusieurs hydrocarbures différents.

Voici les résultats des analyses élémentaires antérieures à celles de ces derniers chimistes :

	Th. de Saussure.	Thomson.	Ure.	H. Hermann.	Dumas.	
Carbone. .	88.02	82 2	83.04	85 88	86.4	87.83
Hydrogène.	11 98	14.2	12.31	14.12	12.7	12.30

L'analyse de Th. de Saussure a été faite sur du naphte d'Amiano (Italie), bouillant à 85°5, d'une densité de 0.836 à l'état liquide, et de 2.833 à l'état de vapeur; les autres analyses se rapportent à du naphte de Perse.

MM. Blanchet et Sell ont obtenu 4 huiles différentes par la rectification du naphte (A, point d'ébullition à 94°, densité 0.749 à 15°; B, point d'ébullition à 215°, densité 0.849).

MM. Pelletier et Walter distinguent 3 huiles (C, point d'ébullition entre 85° et 90°, densité de vapeur = 3.40; D, point d'ébullition à 115°, densité de vapeur = 4.0; E, point d'ébullition à 190°, densité de vapeur = 5.3).

Voici la composition élémentaire de ces diverses huiles:

	Blanchet et Sell.			Pelletier et Walter.		
	A	A	B	C	D	E
Carbone. .	84.70	85.40	87.70	86.5	85.7	86.7
Hydrogène.	14.36	14.23	13.00	13.8	14.6	13.2

Passons maintenant à l'examen des *résines* considérées au point de vue de leur composition élémentaire.

DES RÉSINES.

Les résines sont extrêmement répandues dans la végétation; il n'est presque pas de plante qui n'en renferme.

(1) Gerhardt. — *Traité de Chimie organique*. Tome IV.

Elles ont une grande importance industrielle, et quand elles seront mieux étudiées, surtout dans leurs dérivés pyrogénés, cette importance sera plus grande encore.

Les résines, dit Gerhardt, sont ordinairement les produits de l'action exercée par l'oxygène de l'air sur des huiles essentielles sécrétées par les végétaux, et il est même probable que ceux-ci ne les préparent jamais directement. Quelquefois on rencontre les résines à l'état de mélange avec les essences et elles constituent alors ce qu'on appelle les *baumes*.

On trouve également des résines dans le règne minéral ; elles sont alors appelées *résines fossiles*. Il est probable qu'elles doivent leur origine à des végétaux antédiluviens.

M. Unverdorben a proposé de diviser les résines en *résines négatives* ou *acides*, et en *résines positives* ou *indifférentes*. — Les premières rougissent la teinture de tournesol en solution alcoolique, et peuvent se combiner avec les alcalis et d'autres bases métalliques, pour former des sels appelés *résinates* et improprement *savons de résines*.

Les secondes ne se combinent pas avec les oxydes métalliques, et n'exercent aucune action sur les couleurs végétales.

On a divisé les substances résineuses en cinq classes :

La première comprend les matières résineuses qui sont formées par une huile et une résine acide.

La deuxième comprend les substances résineuses, appelées par M. Bonastre *sous-résines*, et qui contiennent une huile et une résine neutre.

La troisième comprend les résines qui ne sont pas accompagnées d'huiles volatiles.

La quatrième comprend les *gommes-résines*, c'est-à-dire les substances qui peuvent être considérées comme des mélanges de résine et de matières gommeuses.

La cinquième classe, enfin, comprend les *baumes*.

Première classe. — Parmi les *résines* appartenant à la 1re classe, nous citerons :

Les *térébenthines* qui proviennent, pour la plupart, des arbres de la famille des conifères. Les principales sont :

La *térébenthine de Bordeaux* qui appartient au *pin maritime* (pin pinastre, pin des Landes, grand pin maritime) ;

La *térébenthine de Venise*, d'*Alsace*, qui provint du *sapin commun* (abies pectinata), et aussi du *mélèze* ;

La *térébenthine ordinaire* ou des *Vosges*, qui découle du *mélèze commun;*

La *térébenthine de Boston*, du *pin* d'*Australie;*

La *térébenthine* d'*Amérique*, qui provient du *pin du Canada;*

La *térébenthine de Hongrie*, du *pin Mugho;*

La *térébenthine des monts Carpathes*, du *pin de Sibérie ;*

Le *baume du Canada*, qui provient du *sapin balsamique* (abies balsamea) ;

Le *baume de la Mecque*, qui découle du *balsamodendron gileadense* et *opobalsamum ;*

La *térébenthine de Chio*, qui est produite par le *pistacia terebinthus;*

La *sandaraque*, qui s'extrait du *genevrier commun*;

Le *baume de copahu*, qui provient du *copaïfera officinalis;*

La *colophane*, qui est le résidu de la distillation des térébenthines.

Le *mastic*, qui s'extrait du *pistacia lentiscus*.

Les térébenthines sont des mélanges d'essence et de colophane.

125 kilogrammes de térébenthine ordinaire donnent environ 15 kilogrammes d'essence et 110 de colophane.

La composition élémentaire de l'*essence* ou *huile essentielle de térébenthine* est la suivante, d'après MM. Dumas et Oppermann :

ESSENCES.	CARBONE.	HYDROGÈNE.	OXYGÈNE.
Essence brute naturelle. 1. .	83.16	10.66	6.18
Idem. . . . . 2. .	84.59	11.74	3.67
Idem. . . . . 3. .	87 07	11.89	1.04
Essence pure.	88.4	11.6	»

Deuxième classe. — Parmi les résines de la deuxième classe, composées d'une huile et d'une résine neutre, il faut citer :

L'*élémi*, nom donné à plusieurs résines jaunes et odorantes qui proviennent des arbres de la famille des térébinthacées.

D'après M. Johnston, la résine élémi renferme deux résines.

La *résine de l'arbre à brai* qui provient du *Canarium album*. Elle renferme quatre substances différentes : l'*amyrine*, la *bréine*, la *bryoïdine* et la *bréidine*.

La *résine Cowdie*, extraite du *Dammara australis*. — Elle est composée d'une résine acide et d'une résine neutre.

Troisième classe. — Parmi les résines de cette classe, nous devons mentionner :

La *résine copal* qui s'écoule de l'*hymenœa verrucosa*.

M. Filhol a retiré du copal trois résines dont il a déterminé la composition :

1° $C^{40} H^{31} O^{5}$, soluble dans l'alcool anhydre ;
2° $C^{40} H^{31} O^{3}$, insoluble dans l'alcool et l'éther ;
3° $C^{40} H^{31} O^{2}$, insoluble dans tous les dissolvants.

La *résine animée* ou *courbaril*, variété de copal qui s'écoule de l'*hymenœa courbaril.*

La *résine laque* qui exsude de plusieurs arbres de l'Inde. La composition de cette résine est très-complexe. On peut en retirer cinq résines différentes.

On trouve dans le commerce trois espèces de laques : la *laque en bâtons*, la *laque en grains* et la *laque en écailles* qui résulte de la fusion de la première.

Le *succin* ou *ambre* est une résine fossile qui se trouve dans les terrains d'argile plastique et dans la partie inférieure des terrains crétacés. On la récolte surtout sur les côtes méridionales de la Baltique, en Prusse.

La *résine icica* qui a été étudiée par M. Francis Scribe. Cette résine est composée de trois résines neutres.

La *résine de gaïac* qui provient du *guayacum officinale.*

Cette résine a pour propriété caractéristique de se colorer en bleu sous l'influence des rayons violets du spectre et de se décolorer par les rayons rouges. Ce phénomène de coloration, dû évidemment à une oxydation, est produit immédiatement par le chlore.

L'acide sulfureux décolore la résine bleue. La solution sulfurique de la résine de gaïac est rouge, et l'eau en précipite la résine en violet.

Les vapeurs d'acide hypoazotique bleuissent la teinture alcoolique de gaïac.

L'acide azotique dissout cette résine en prenant une teinte verte ; l'eau, en petite quantité, produit dans cette dissolution un précipité vert et une liqueur bleue ; l'addition d'une nouvelle quantité d'eau rend le précipité bleu et la liqueur brune.

Quatrième classe. — *Gommes-résines.* — Cette classe renferme les résines suivantes :

La *gomme* ou *résine ammoniaque*, qui s'écoule de la racine de l'*heracleum gummiferum.*

L'*asa fœtida*, qui s'extrait par incision de la racine du *ferula asa fœtida.*

L'*euphorbe*, qui s'extrait par incision de l'*euphorbia officinalis*.

Le *galbanum*, qui provient du *bubon galbanum*, espèce d'ombellifère venant de Smyrne.

La *résine de Jalap*, qui s'extrait de la racine du *convolvulus Jalapa*.

Les *résines de la racine de rhubarbe*.

Le *sang-dragon*, qui s'extrait du *dracæna draco*.

La *gomme-gutte*, qui paraît provenir du *stalagmites combogioides* (île de Ceylan).

La *gomme d'olivier*.

La *myrrhe*, qui provient du *balsamodendron myrrha*.

Le *sagapenum*, qui s'extrait du *ferula persica*.

L'*oliban* ou *encens*.

L'*opoponax*.

Et la *scammonée*, qui provient du *convolvulus scammonia* et du *convolvulus hirsutus*.

Cinquième classe. — *Des baumes.* — Il résulte d'un travail important de M. Frémy que les substances de cette cinquième classe peuvent se diviser en deux espèces de baumes distinctes l'une de l'autre :

1° Les baumes à acide benzoïque;

2° Les baumes à acide cinnamique.

Le type des premiers est le *benjoin*.

Le *benjoin* s'extrait par incision d'une espèce d'*aliboufier* qui croît abondamment à Sumatra et dans le royaume de Siam.

Il renferme une substance résineuse et de l'acide benzoïque.

Parmi les *baumes à acide cinnamique*, nous citerons :

Le baume du Pérou liquide.

Le baume de Tolu.

Le liquidambar.

Le styrax liquide.

Le *baume du Pérou* contient deux substances dont une liquide, la *cinnaméine*; et l'autre solide, la *métacinnaméine*. (M. Frémy.)

Le *baume de Tolu* s'extrait par incision de l'écorce du *toluifera balsamum* qui croît dans l'Amérique méridionale, près de Carthagène et de Tolu.

En parlant du toluène et de la toluïdine, nous aurons à revenir sur le baume de Tolu.

Le *liquidambar* existe dans le commerce sous deux états, le *liquidambar liquide* qui présente la plus grande analogie avec le baume du Pérou liquide, et le *liquidambar visqueux* qui paraît identique avec le baume de Tolu.

Propriétés générales des résines. — Les résines sont en général solubles dans l'alcool et insolubles dans l'eau, ce qui les distingue des gommes qui se dissolvent assez bien dans l'eau et résistent à l'action de l'alcool; l'eau rend laiteuse la solution alcoolique des résines. Les résines sont également fusibles; elles sont diversement colorées, mais ordinairement jaunes ou brunes. Elles cristallisent rarement. — Elles se dissolvent dans l'éther, les huiles essentielles, ainsi qu'à chaud dans les huiles grasses. Elles ne sont pas volatiles. — Soumises à l'action de la chaleur, elles se charbonnent en dégageant de l'acide carbonique, de l'eau, des gaz hydrocarburés et des huiles volatiles d'une composition très-variable, sur lesquelles nous aurons à revenir.

Les résines ont peu d'affinité pour les acides. Les acides minéraux les altèrent à chaud. L'acide sulfurique les dissout à froid sans les décomposer; l'eau trouble la solution. — A chaud (et sans eau), il se dégage de l'acide sulfureux et du charbon. L'acide nitrique les attaque et donne des produits dont la nature varie avec la durée et l'énergie de la réaction. — On obtient ordinairement des matières jaunes, amères, azotées, et souvent de l'acide oxalique comme dernier terme de la réaction.

Nous avons groupé dans le tableau suivant la composition élémentaire centésimale des résines des cinq classes que nous venons rapidement de passer en revue.

Composition élémentaire des 5 classes de résines.

NOMS DES RÉSINES.	Carbone.	Hydrogène.	Oxygène.	Formules.	Analystes.
Première Classe.					MM.
COLOPHANE 1	75.94	10.718	13.338	»	Gay-Lussac et Thénard.
2	77.402	9.551	13.047	»	Saussure.
3	73.60	12.90	13.50	»	Ure.
SANDARAQUE. — Résine A.	77.515	9.913	12.572	$C^{20}H^{31}O^{5}$	Johnston.
Résine B.	75.59	9.56	14.85	$C^{20}H^{31}O^{2}$	
Résine C.	75.83	9.28	14.89	$C^{20}H^{30}O^{6}$	
MASTIC. — Résine soluble dans l'alcool.	79.122	10.279	10.599	$C^{40}H^{30}O^{4}$	Johnston.
Résine insoluble dans l'alcool.	83.823	10.823	5.150	»	
Deuxième Classe.					
ELÉMI 1	83.25	11.34	5.41	»	H. Rose.
2	82.29	11.11	6.60	»	
ELÉMI. — Résine soluble dans l'alcool.	79.27	10.36	10.37	$C^{40}H^{32}O^{4}$	Johnston.
Résine insoluble dans l'alcool.	85.66	11.53	2.81	$C^{40}H^{33}O$	
RÉSINE DE L'ARBRE A BRAI	84.6	11.5	3.9	$C^{30}H^{43}O$	Dumas.
RÉSINE COWDIE.	75.46	9.76	14.78	$C^{38}H^{31}O^{12}$	Thomson.
Troisième Classe.					
COPAL 1	76.811	12.683	10.506	»	Gay-Lussac et Thénard.
2	79.87	9.0	11.10	»	Ure.

NOMS DES RÉSINES. (*Suite.*)	Carbone.	Hydrogène.	Oxygène.	Formules.	Analystes. MM.
Résine animée ou Courbaril.	84.6	11.5	3.9	$C^{30}H^{43}O$	Laurent.
Résine laque. — Laque en écailles . .	64.67	8.22	27.11	»	Ure.
Succin ou Ambre 1.	78.824	10.229	10.947	»	Schrötter.
2.	95.6	9.6	»	»	Pelletier et Walter.
Résine de gaïac 1.	67.88	7.05	25.07	$C^{30}H^{25}O^{10}$ (rows 1 and 2)	Ure.
2.	70.555	6.890	22.575		Johnston.
Quatrième Classe. — Gommes-résines.					
Résine ammoniaque.	71.61	7.80	21.09	$C^{40}H^{25}O^{9}$	Johnston.
— euphorbe.	81.32	11.06	7.62	$C^{14}H^{12}O$	H. Rose.
— de galbanum.	74.26	8 46	17.28	$C^{40}H^{27}O^{7}$	Johnston.
— de jalap.	56.80	8.24	34.96	$C^{40}H^{34}O^{18}$	Johnston.
— de sang-dragon.	74.247	6.450	19.303	$C^{20}H^{21}O^{8}$	Johnston.
Gomme-gutte 1.	71.70	7.03	21.27	»	Johnston.
2.	72.22	7.41	20.37	«	Buchner.
Résine de myrrhe.	74.782	8.060	17.158	$C^{24}H^{16}O^{4}$	Rieckoldt.
— de sagapenum.	70.05	8.51	21.44	»	Johnston.
— oliban ou encens.	85.23	11.29	3.48	$C^{32}H^{28}O$	Stenhouse.
— de scammonée.	55.85	7.84	36.31	$C^{20}H^{33}O^{20}$	Johnston.
Cinquième Classe. — Baumes.					
Résine du benjoin.	71.2	6.5	22.3	»	Frémy.
— du baume du Pérou.	71.82	6.78	21.40	$C^{54}H^{30}O^{12}$	Frémy.
— du baume de Tolu.	70.8	6.1	23.1	»	Frémy.
— Idem	68.3	6.7	25.0	»	Sainte-Claire Deville.

Au premier abord, on constate dans les analyses ci-dessus, une assez grande diversité de composition, même pour les résines d'une même classe ; mais nous sommes portés à croire que faites sur des produits résineux mieux purifiés et mieux étudiés, ces analyses présenteraient, dans leur ensemble, une composition à peu près identique comme cela se présente, par exemple, pour les matières animales.

Nous terminerons ce premier livre par l'étude de certaines matières animales, toujours au point de vue de leur composition élémentaire.

DES MATIÈRES ANIMALES.

Parmi les matières animales azotées qui, soumises à la distillation sèche, donnent des alcoloïdes propres à la fabrication des couleurs, nous examinerons ; la *corne* (tissus cornés); la *laine;* les *cheveux*, *poils*, etc. ; le *sang* et les *produits albumineux ;* la *chair musculaire.*

Nous avons réuni, dans le tableau suivant, les analyses élémentaires des principales matières animales rentrant dans les catégories ci-dessus.

Il ressort de ce tableau que les matières animales de diverses origines ont très-sensiblement la même composition élémentaire, soit en moyenne :

Carbone.	51 pour 100.
Hydrogène.	7
Azote..	17
Oxygène. } Soufre. . }	24
	99

Composition élémentaire de certaines matières d'origine animale.

NOMS DES MATIÈRES ANIMALES.	Carbone.	Hydrogène.	Azote.	Oxygène.	Soufre.	Analystes. MM.
Laines 1.	53.07	2.80	12.03	31.02		Ure.
2.	50.653	7.029	17.710	24.608		Scheerer.
Substances cornées.						
Corne de buffle.	51.400	6.779	17.284	24.387		Scheerer.
Corne de boeuf.	51.6	6.8	17.1	19.5	5.0	Tilanus.
Corne de vache.	50.80	6.77	16.30	23.48	2.65	Tilanus.
Sabot de cheval.	50.4	7.0	16.7	22.5	3.4	Mulder.
Sabot de vache.	50.4	6.8	16.8	22.6	3.4	Id.
Sabot de renne.	49.3	6.2	17.4	27.1		Frémy.
Gelée de corne de cerf.	50.048	6.643	18.388	24.921	»	Mulder.
Barbes de plume.	52.470	7.110	17.682	22.438		Scheerer.
Tuyau de plume.	52.427	7.213	17.893	22.467		Id.
Ongles.	51.089	6.824	16.901	25.186		Id.
Fanons de baleine.	50.8	7.4	16.5	25.3	»	Frémy.
Cheveux et poils.						
Cheveux blonds.	49.34	6.57	17.95	26.14		Scheerer.
Cheveux bruns.	50.62	6.61	17.93	24.84		Id.
Cheveux noirs.	49.935	6.631	17.936	25.498		Id.
Poils de la barbe.	51.529	6.687	17.936	23.848		Id.

Sang.						
SANG D'HOMME (sang desséché).	52.7	7.5	18.6	21.2	»	Scharlau et Harless.
SANG DE BOEUF.	51.950	7.165	17.172	19.295	»	Playfair.
SANG DE MOUTON.	53.54	7.08	15.82	23.56	»	Scheerer.
SANG DE LAPIN.	54.1	7.1	17.5	21.3	»	Id.
SÉRUM DE SANG ARTÉRIEL	52.652	7.359	15.505	24.484	»	»
SÉRUM DE SANG VEINEUX.	49.750	7.775	15.550	26.925	»	»
SÉRUM DE SANG DE BOEUF	53.40	7.20	15.70	23.70	»	Dumas et Cahours.
SÉRUM DE SANG DE VEAU.	53.49	7.21	15.72	23.58	»	Id.
Matières albuminoïdes.						
ALBUMINE DU SANG.	54.398	7.024	15.815	22.744	»	Mulder.
BLANC D'OEUF 1.	53.4	7.0	15.7	»	0.4	Id.
2.	54.56	7.06	15.50	22.88	»	Id.
BLANC D'OEUF SOLUBLE.	52.88	7.29	15.55	24.38	»	Wurtz.
BLANC D'OEUF COAGULÉ.	52.92	7.15	15.65	24.28	»	Id.
FIBRINE DE SANG DE BOEUF . . .	52.7	7.0	16.6	23.7	»	Dumas et Cahours.
FIBRINE DE SANG DE VEAU. . . .	52.5	7.0	16.5	24.0	»	Id.
FIBRINE DE SANG DE CHEVAL. . .	52.67	7.0	16.63	23.70	»	Id.
FIBRINE DE SANG DE MOUTON. . .	52.8	7.0	16.5	23.7	»	Id.
Matières gélatineuses.						
COLLE DE POISSON (osséine). . .	49.6	6.9	18.8	»	0.7	Scheerer.
OSSÉINE DE BOEUF	49.2	7.8	17.9	»	»	Frémy.
OSSÉINE DE VEAU.	49.9	7.3	17.2	»	»	Id.

LIVRE DEUXIÈME.

Propriétés générales des corps organiques.

CHAPITRE I.

ACTION DES RÉACTIFS EMPLOYÉS POUR MODIFIER LES SUBSTANCES ORGANIQUES.

Dans ce deuxième livre, nous passerons en revue les moyens qu'emploie la chimie pour *transformer* les matières organiques, autrement dit, l'action qu'exercent sur elles l'oxygène, l'air atmosphérique et les principaux réactifs employés spécialement dans les recherches de chimie organique, ainsi que l'action des dissolvants, nous réservant, dans un chapitre spécial, de traiter d'une manière plus complète de l'*action de la chaleur* sur les matières organiques, et particulièrement des phénomènes qui se passent dans ce qu'on a appelé la *distillation sèche*.

L'action exercée généralement par les réactifs de la chimie minérale sur les matières organiques, varie en raison de la nature du réactif, c'est-à-dire, suivant que ce dernier est avide d'un ou plusieurs des éléments de la matière organique, peut le ou les déplacer pour s'y substituer en tout ou en partie ou s'y combiner à la façon de la formation des sels doubles.

Cette action se manifeste de trois manières générales: l'*oxydation*, la *réduction* et la *substitution*.

Les *agents d'oxydation* produisent les effets les plus variés. Cela provient de ce que les substances organiques mises en présence de corps aisément désoxydables, comme l'acide nitrique, ou de mélanges dégageant de l'oxygène, l'oxydation est plus ou moins complète, suivant les cir-

constances où l'on opère, de telle sorte qu'une partie seulement du carbone et de l'hydrogène s'oxyde alors, et que la matière organique se convertit en une autre moins carbonée et moins hydrogénée. « Chacun des produits d'oxydation donne à son tour, par une nouvelle oxydation, d'autres corps de plus en plus simples, jusqu'à ce qu'enfin tout le carbone soit converti en acide carbonique et tout l'hydrogène en eau. — En appliquant les agents d'oxydation à une matière organique, le chimiste ne la détruit pas, il ne la ramène pas brusquement aux formes simples de la chimie minérale, mais il lui fait parcourir une série d'états intermédiaires, il la métamorphose en une série de corps organiques nouveaux. Oxyder les matières organiques, c'est donc ramener des molécules complexes à des formes de plus en plus simples » (1).

Les *moyens de réduction* ou de *désoxydation* consistent, au contraire, à compliquer des molécules simples, à enlever de l'oxygène à des molécules très-oxygénées ou à fixer sur elles du carbone ou de l'hydrogène.

La *fermentation* ou *putréfaction* est un des moyens de réduction ou de désoxygénation qui produit de bons effets.

Enfin les *moyens de substitution* ont pour objet non-seulement de remplacer dans les matières organiques certains corps simples par d'autres corps simples, mais encore de remplacer, par voie d'échange, dans les matières organiques, des groupes formés de plusieurs éléments, par d'autres groupes appelés *radicaux composés* ou *radicaux organiques*, pour produire de nouvelles combinaisons dont les propriétés se rapprochent beaucoup de celles des substances primitives où l'on a effectué cet échange, lequel, comme on le voit, se présente dans les mêmes conditions que les phénomènes de double décomposition qui caractérisent les sels de la chimie minérale.

Prenant même certaines combinaisons minérales, la chimie est parvenue à substituer, par voie de double dé-

(1) *Traité de Chimie organique*, de Ch. Gerhardt.

composition, des groupes organiques à certains d'entre leurs éléments pour donner naissance à des combinaisons organiques dont les caractères ressemblent au plus haut degré à ceux desdites combinaisons minérales.

Tels sont les nouveaux alcalis, volatils comme l'ammoniaque, qu'on obtient en remplaçant l'hydrogène de l'ammoniaque ($Az\ H^3$) par les groupes méthyle, éthyle, amyle, etc.

Tels sont encore les liquides volatils, liquides ou fumants, obtenus en substituant certains groupes organiques au bore, au silicium ou au phosphore des chlorures de bore, de silicium et de phosphore.

Examinons maintenant rapidement l'action des principaux agents employés en chimie organique pour, directement ou indirectement, oxyder, réduire, chlorurer, iodurer, bromurer, sulfurer les matières organiques ; pour effectuer sur elles les doubles décompositions, les transformer en composés isomères ; pour s'unir avec elles sans les décomposer ; enfin pour les déshydrater et les dessécher.

LISTE DES PRINCIPAUX RÉACTIFS EMPLOYÉS POUR MODIFIER LES SUBSTANCES ORGANIQUES.

1° *Agents d'oxydation.*

Oxygène. — Air atmosphérique. — Ozone. — Eau oxygénée.

Ferments : — Fromage pourri.
Levure de bière.
Emulsine des amandes.
Matières albuminoïdes : fibrine, caséum, etc.

Action catalytique de substances minérales : éponge et noir de platine.
Pierre-ponce.
Charbon de bois, etc.

Acide azotique et azotates alcalins (nitre).

Azotates de mercure (mercureux et mercurique). — Nitrates d'argent, de sesquioxyde de fer, d'urane.

Acide nitreux.

Azotites de potasse, de plomb, d'argent, etc.

Acide hypoazotique et hypoazotates.

Carbonate de potasse et nitre (dosage du soufre, du phosphore, etc.).

Chlore aqueux ou eau chlorée (oxydation par la décomposition de l'eau).

Hypochlorites. — Chlorure de chaux. — Chlorure de potasse (eau de javelle).

Acides chlorique et perchlorique.

Chlorate de potasse, chlorate d'ammoniaque, chlorate de mercure.

Brome } et alcalis caustiques.
Iode }

Iodates alcalins. — Iodate de mercure.

Bromates alcalins. — Bromate de mercure.

Acide sulfurique.

Sulfates d'étain, de mercure, de sesquioxyde de fer.

Acide azotosulfurique.

Acide arsénique et arséniates alcalins.

Oxychlorure de phosphore.

Potasse, soude, chaux potassée ou sodée (voie humide et voie sèche).

Ammoniaque et oxygène ou air atmosphérique.

Permanganate de potasse.

Acide chromique, chromates et bichromates alcalins, chromate de plomb.

Bichromate de potasse et acide sulfurique.

Cyanoferride de potassium et potasse.

Cyanoferride d'ammonium.

Peroxyde de manganèse. } Les mêmes avec acide sul-
— de plomb. } furique.

Acide stannique.
— antimonique.

Oxymuriate d'étain.

Oxyde d'argent, bioxyde de cuivre, oxyde de plomb (litharge, minium), oxyde de mercure.

Sulfure de cuivre (il attire l'oxygène).

Distillation sèche.

2° *Agents de réduction.*

Hydrogène naissant (par le fer, le zinc et les acides sulfurique, chlorhydrique et acétique).
Hydrogène sulfuré.
Sulfures alcalins, sulfhydrates de sulfures.
Acide sulfureux.
Sulfites et hyposulfites.
Cyanures.
Sulfocyanures.
Sels de protoxyde de fer. } Les mêmes, plus actifs avec
Sels de protoxyde d'étain. } la potasse ou la chaux.
Agents de déshydrogénation. — Chlore. } Les mêmes avec
Brome. } l'action de la
Iode. } lumière.
Agents désulfurants et déchlorurants. — Oxyde de plomb (litharge).
Oxyde de mercure.
— d'argent.
Chaux (voie sèche).
Agents décarburants (s'emparant du carbone). — Potasse.
Chaux. } Distillation sèche.
Baryte. }

3° *Agents chlorurants, iodurants, bromurants et fluorurants.*

Chlore.
Chlorures de carbone.
— de phosphore.
Oxychlorure de phosphore.
Chlorures métalliques anhydres et volatils.
Brome.
Bibromures d'étain, de mercure.
Iode.
Iodure de phosphore.
Iodure d'étain.
Chlorure d'iode.
Iodoforme.
Iodure d'allyle. — Iodures de radicaux alcooliques.

Bifluorures d'étain, de mercure.

Agents sulfurants. — Soufre.
Sulfure de phosphore.
Sulfures alcalins.
Sulfhydrates de sulfures.

4° *Agents de double décomposition.*

Chlore, brome, iode.
Acide chlorhydrique.
Hydrogène sulfuré, sulfures alcalins et sulfhydrates de sulfures.
Acide sulfurique hydraté.
— azotique.
Ammoniaque.
Perchlorure de phosphore.
Potassium, sodium, zinc.
Potasse caustique. } Voie sèche et humide.
Soude caustique. }
Chaux.
Baryte.
Oxydes de mercure, de plomb, d'argent.

5° *Agents de transformation des corps organiques en composés isomères.*

Potasse.
Soude.
Acide sulfurique

6° *Agents se combinant avec les corps organiques sans les décomposer.*

Bioxyde d'azote.
Acide azotique.
Chlore, brome, iode.
Acide chlorhydrique.
Hydrogène sulfuré.
Acide sulfurique anhydre et hydraté.
Acide sulfureux.
Bisulfites alcalins.

Potasse caustique.
Soude caustique.
Chlorure de calcium.
— de zinc.

7° *Agents déshydratants et desséchants.*

Acide sulfurique à 66°.	Enlèvent les éléments de l'eau.
— phosphorique anhydre.	
Chlorure de zinc.	
Potassium.	
Sodium.	
Chlorure de calcium.	

I. AGENTS D'OXYDATION.

ACTION DE L'OXYGÈNE, DE L'AIR ATMOSPHÉRIQUE. — Les corps organiques solides formés de carbone, d'hydrogène et d'oxygène ne s'altèrent pas, en général, lorsqu'ils sont soumis, complétement desséchés, à l'influence de l'oxygène ou de l'air atmosphérique et qu'on opère à la température ordinaire ; mais si on les chauffe avec un excès d'oxygène, ils se transforment alors en eau et en acide carbonique.

Sous l'influence de l'humidité, un grand nombre de corps organiques sont modifiés profondément par l'action de l'oxygène de l'air, et éprouvent une sorte de combustion invisible (sans production de chaleur obscure ou lumineuse), dite *combustion lente;* les huiles grasses et essentielles, un grand nombre de substances azotées, telles que les composés albumineux, etc., sont dans ce cas.

Ces combustions lentes ont principalement lieu sous l'influence de certains corps azotés, eux-mêmes en état de décomposition, et qu'on appelle *ferments ;* tel est le cas de la transformation de l'alcool en vinaigre, et de la cellulose en humus, transformation qui n'a pas lieu quand ces deux corps sont exposés purs à l'action de l'oxygène.

Toute combustion lente est toujours accompagnée de production d'eau et d'un dégagement d'acide carbonique.

Toutefois, lorsque les substances organiques absorbent l'oxygène de l'air, il arrive quelquefois que l'oxygène *s'ajoute* simplement à la molécule organique sans former d'eau ni d'acide carbonique; mais souvent l'oxygène absorbé par la substance produit de l'eau avec une partie de l'hydrogène contenu dans le corps organique. — Exemple : la transformation de l'indigo blanc en indigo bleu :

$$\underbrace{C^{16}H^{6}AzO^{2}}_{\text{Indigo blanc.}} + O = HO + \underbrace{C^{16}H^{5}AzO^{2}}_{\text{Indigo bleu.}}$$

Certaines combustions lentes sont favorisées par la présence des bases alcalines et terreuses. C'est ainsi que le tannin et l'acide gallique, mêlés à une dissolution de potasse, absorbent rapidement l'oxygène et donnent naissance à des composés bruns.

Il arrive souvent que, pour certains corps, tels que la créosote, les huiles empyreumatiques, les sels de mercure, de cuivre, de fer, etc., s'opposent par leur présence à la combustion lente des matières organiques. La conservation des bois, etc., est basée sur ce fait.

Plusieurs substances poreuses, telles que l'éponge et le noir de platine, la pierre-ponce, le charbon de bois, etc., facilitent, au contraire, par leur présence, les combustions lentes.

Acide azotique (acide nitrique — AzO^5). — L'acide azotique est l'agent oxydant le plus fréquemment employé dans les recherches de chimie organique; peu de substances résistent à son action qui est lente lorsque l'acide est étendu d'eau, et qui est, au contraire, très-vive, violente même, quand on fait usage d'acide concentré et fumant.

On emploie quelquefois un mélange d'acide azotique et d'acide sulfurique à 66°, qui agit avec plus d'énergie que l'acide azotique seul, parce que l'acide sulfurique absorbe l'eau qui se produit aux dépens de l'oxygène de

l'acide azotique et de l'hydrogène de la substance organique, en sorte que l'acide azotique reste toujours à l'état fumant.

Dans ce dernier cas, comme d'ailleurs par l'emploi de l'acide nitrique fumant, l'action est souvent tellement violente que la matière organique s'enflamme, et qu'une partie du liquide est projetée avec force au dehors du vase dans lequel on opère.

Cette inflammation se présente, par exemple, lorsqu'on verse un mélange d'acide azotique fumant et d'acide sulfurique à 66° dans de l'essence de térébenthine, dans d'autres huiles grasses ou essentielles, dans de la benzine, etc.

L'action de l'acide azotique sur les matières organiques donne naissance à des corps dont la composition varie beaucoup avec la nature même de la substance organique. — Il se présente deux cas :

1° Ou l'acide azotique se combine intégralement avec la matière organique, sans que celle-ci éprouve de décomposition.

Tel est le cas, par exemple, de la combinaison de l'acide azotique avec le camphre, le sucre de gélatine, l'amidon (xyloïdine), la cellulose (pyroxyline), etc.

$$\underbrace{C^{20}H^{16}O^{2}}_{\text{Camphre.}} + AzO^{5} = \underbrace{C^{20}H^{16}O^{2}, AzO^{5}}_{\text{Azotate de camphre.}}$$

$$\underbrace{C^{24}H^{20}O^{20}}_{\text{Cellulose.}} + 5(AzO^{5}, HO) = 8HO + \underbrace{C^{24}H^{17}O^{17}, 5AzO^{5}}_{\text{Pyroxyline.}}$$

2° Ou l'acide azotique, mis en contact avec les corps organiques, leur cède une partie de son oxygène et laisse dégager de l'acide hypoazotique, du bioxyde d'azote et souvent même de l'azote. Dans ce deuxième cas, le plus fréquent, l'acide azotique agit de plusieurs manières :

1° Quelquefois l'oxygène de l'acide azotique s'ajoute à la molécule organique pour produire un nouveau corps qui ne diffère du premier que par de l'oxygène ; exemple :

$$\underbrace{C^{14}H^6O^2}_{\text{Essence d'amandes amères.}} + AzO^5 = \underbrace{C^{14}H^5O^3, HO}_{\text{Acide benzoïque.}}$$

$$\underbrace{C^{16}H^5AzO^2}_{\text{Indigo.}} + AzO^5 = \underbrace{C^{16}H^5AzO^4}_{\text{Isatine.}}$$

2° Souvent aussi l'oxygène de l'acide azotique *brûle* une partie de l'hydrogène de la matière organique; c'est ainsi que l'alcool, sous l'influence de l'acide azotique, se change en aldéhyde :

$$\underbrace{C^4H^6O^2}_{\text{Alcool.}} + 2(AzO^5, HO) = 4HO + 2AzO^4 + \underbrace{C^4H^4O^2}_{\text{Aldéhyde.}}$$

Lorsque l'acide nitrique brûle une partie de l'hydrogène contenu dans une substance organique, il peut laisser dans la molécule organique, à la place de l'hydrogène enlevé (c'est-à-dire transformé en eau) un composé oxygéné de l'azote, qui est ordinairement de l'acide hypoazotique (AzO^4). Parmi les substances qui donnent naissance à des corps *azotés* lorsqu'on les traite par l'acide azotique, nous citerons la plupart des acides volatils, tels que les acides benzoïque, salicylique, phtalique, cinnamique, etc. Il en est de même des alcools, des aldéhydes.

Les hydrocarbures (benzine, toluène, naphtaline, anthracène) qui se produisent dans la distillation sèche des matières organiques donnent facilement des produits nitrogénés. — Les essences naturelles donnent des résines nitrogénées, dont la composition varie suivant la concentration de l'acide nitrique.

Les nouveaux corps azotés dont il est question sont ordinairement colorés en jaune. Ils détonnent souvent par le choc ou sous l'influence de la chaleur. Ils dégagent des vapeurs rutilantes quand on les chauffe avec du peroxyde de manganèse et de l'acide sulfurique. S'ils sont acides, ils forment avec les alcalis, des sels colorés en jaune qui fusent lorsqu'on les chauffe.

Lorsque les corps nitrogénés, surtout ceux dérivés des carbures d'hydrogène, sont soumis à l'action des agents réducteurs, tels que l'hydrogène, l'hydrogène sulfuré ou le sulfhydrate d'ammoniaque, ils donnent naissance à des alcalis organiques : citons, par exemple, la transformation de la nitrobenzine en aniline :

$$\underbrace{C^{12}H^{5}AzO^{4}}_{\text{Nitrobenzine.}} + 6H = 4HO + \underbrace{C^{12}H^{7}Az}_{\text{Aniline.}}$$

$$\underbrace{C^{12}H^{5}AzO^{4}}_{\text{Nitrobenzine.}} + 6HS = \underbrace{C^{12}H^{7}Az}_{\text{Aniline.}} + 6S + 4HO$$

Cette méthode générale de production d'alcalis organiques artificiels, une des plus importantes découvertes de la chimie organique et dont, dans le courant de ce livre, nous aurons à indiquer de nombreux exemples, est due à M. Zinin, savant chimiste russe.

La potasse en solution alcoolique métamorphose beaucoup de ces dérivés nitrogénés (nitrobenzine, nitronaphtaline) en produisant des matières brunes ou noires.

On a remarqué que l'acide nitrique fumant produisait des effets beaucoup plus prompts que l'acide étendu. — Un mélange d'acide nitrique fumant et d'acide sulfurique concentré est encore plus actif ; ce mélange produit ordinairement des corps binitrogénés, tandis que l'acide nitrique fumant seul ne produit que des corps mononitrogénés.

3° L'acide azotique, en agissant sur un corps organique, peut enfin brûler à la fois l'hydrogène et le carbone, et former de l'eau et de l'acide carbonique. Cette réaction s'observe ordinairement lorsque l'acide nitrique est concentré ; on constate en même temps la production de l'acide oxalique. Les substances organiques qui donnent de l'acide oxalique par l'action de l'acide nitrique sont, en général, les corps riches en oxygène, tels que les acides fixes (tartrique, citrique, malique); les corps neutres non volatils, tels que l'amidon, le ligneux, les gommes, le sucre, etc.

Tous ces corps organiques se décarburent, en général, par l'acide nitrique, bien plus facilement que les corps volatils, les hydrocarbures et les autres matières ne contenant que peu d'oxygène.

Il y a production d'acide acétique et de ses homologues supérieurs par l'action de l'acide azotique sur les corps gras.

Les acides picrique et oxypicrique sont aussi des produits assez fréquents de l'action de cet acide sur un grand nombre de matières organiques, ainsi que nous le verrons quand nous traiterons de l'acide picrique comme matière colorante.

Dans ce troisième cas, on a remarqué que la décomposition du corps organique est d'autant plus profonde que l'acide nitrique est plus chaud, plus concentré, qu'il est plus chargé d'acide nitreux et qu'on y ajoute, d'après M. Millon, une petite quantité d'urée destinée à faire passer cet acide nitreux à l'état de gaz azote.

M. Emile Kopp a observé de plus que la présence, dans l'acide nitrique, de l'acide chlorhydrique, même en faible proportion, détermine toujours une oxydation plus certaine de l'hydrogène et du carbone. C'est ainsi, par exemple, que l'essence de térébenthine donne toujours de l'acide oxalique par l'emploi d'un acide impur, tandis qu'on n'en obtient pas avec un acide nitrique exempt d'acide chlorhydrique.

Distillées avec l'acide nitrique, la plupart des matières organiques donnent de très-petites quantités d'acide cyanhydrique, et dans le résidu on trouve de faibles proportions de composés ammoniacaux (nitrate, quadroxalate, etc.)

Certains corps organiques chlorés, traités par l'acide nitrique, développent, par l'ébullition, des produits volatils, dont les vapeurs irritent fortement les yeux. Ainsi, le chlorure de naphtaline donne la chloropicrine, produit semblable à celui qu'on obtient par l'action du chlore sur l'acide picrique.

Enfin les alcalis végétaux naturels, traités par l'acide nitrique, donnent des produits résineux qui, soumis à

l'action de la potasse caustique, donnent à leur tour des alcalis volatils, semblables à la méthylamine.

Certains azotates métalliques, tels que l'azotate de bioxyde de mercure oxydent les matières organiques à la manière de l'acide azotique étendu.

Acide hypoazotique (AzO^4). — Acide nitreux (AzO^3). — Ces deux acides oxydent également les matières organiques. Le premier est ramené à l'état de bioxyde d'azote. — La réaction avec le deuxième s'effectue souvent avec dégagement d'azote. — Les *nitrites de potasse et d'argent* agissent comme l'acide nitreux.

La réaction de l'acide nitreux sur les matières organiques peut également s'effectuer en dissolvant celles-ci dans l'acide nitrique concentré, et faisant passer du bioxyde d'azote dans la solution; ce gaz se transforme alors en acide nitreux.

Chlore aqueux. — L'action oxydante du chlore, lorsqu'on emploie ce corps en solution aqueuse, a lieu par suite de la formation d'acide chlorhydrique avec l'hydrogène de l'eau (HO), et par suite la mise en liberté de l'oxygène qui se porte alors sur la molécule organique. C'est ainsi que l'alcool, par exemple, se change en éther acétique sous l'influence du chlore humide :

$$\underbrace{2(C^4H^6O^2)}_{\text{Alcool.}} + 4HO + Cl^4 = 4HCl + \underbrace{C^4H^3O^3, C^4H^5O}_{\text{Ether acétique.}} + 4HO$$

Les corps azotés, ainsi que les substances non volatiles très-oxygénées, sont surtout susceptibles de s'oxyder sous l'influence du chlore et de l'eau. C'est ainsi que l'indigo bleu se transforme en isatine par le chlore :

$$\underbrace{C^{16}H^5AzO^2}_{\text{Indigo.}} + 2HO + 2Cl = 2HCl + \underbrace{C^{16}H^5AzO^4}_{\text{Isatine.}}$$

Hypochlorites alcalins. — (*Chlorure de chaux*, *eau de javelle*). Ces dérivés salins du chlore agissent sur les matières organiques, soit par l'acide hypochloreux qu'ils renferment et qui cède facilement tout ou partie de

son oxygène à la matière organique, soit par le chlore qui est mis en liberté et qui agit sur les éléments de l'eau en mettant à nu l'oxygène.

BROME — IODE. — Lorsqu'une substance organique est mise en présence du brome ou de l'iode et d'un alcali caustique, il arrive souvent qu'elle s'oxyde et se dédouble en d'autres corps beaucoup plus simples. C'est ainsi que le sucre, la gomme, les matières albuminoïdes traités par l'iode, donnent de l'iodoforme; que les citrates et les malates alcalins traités par le brome fournissent du bromoforme, etc.

ACIDES OXYGÉNÉS DU CHLORE, DE L'IODE, DE L'ARSENIC. — Les acides chlorique et perchlorique, l'acide iodique, l'acide arsénique, oxydent avec facilité les matières organiques, en raison de leur instabilité.

Les sels alcalins qui dérivent de ces acides, sont des oxydants plus faibles nécessairement. Certains procédés de fabrication de couleurs d'aniline reposent, comme nous le verrons, sur l'oxydation de l'aniline ou de ses homologues par les acides ci-dessus ou leurs sels (voir par exemple la fabrication du noir d'aniline (procédé Rosenthiel) par l'action oxydante du *chlorate d'ammoniaque*).

ACIDE SULFURIQUE. — Cet acide concentré et chaud peut agir sur les matières organiques, comme un corps oxydant, c'est-à-dire produire de l'eau et de l'acide carbonique, en se changeant lui-même en acide sulfureux.

La préparation de l'acide sulfureux par la sciure de bois et l'acide sulfurique concentré est basé sur ce fait.

OXYCHLORURE DE PHOSPHORE. — Ce corps est employé avec succès comme agent d'oxydation. C'est en faisant agir ce composé sur des sels organiques monobasiques, que Gerhardt est parvenu à préparer plusieurs acides organiques anhydres. Par sa nature même, c'est aussi un agent précieux de chloruration.

BASES ALCALINES ET ALCALINO-TERREUSES — POTASSE — SOUDE. — Beaucoup de substances organiques s'oxydent, avec dégagement d'hydrogène, sous l'influence de la chaleur et de l'hydrate de potasse ou de soude. L'alcali se

combine ordinairement avec les acides qui prennent naissance dans cette réaction.

Les mêmes oxydations ont lieu avec la *chaux potassée* ou *sodée*, employée à chaud. — La chaux potassée est moins fusible que la potasse, et présente l'avantage d'attaquer moins facilement les vases de verre ou de porcelaine.

Sous l'influence de la chaleur et de la chaux potassée, les substances organiques du groupe *alcool* s'oxydent et donnent naissance à des acides qui restent unis avec la potasse. — Il en est de même des matières organiques appartenant au groupe des *aldéhydes*.

Ammoniaque. — Cette base peut aussi, comme la potasse, déterminer l'oxydation de quelques substances organiques : c'est ainsi que le tannin est transformé en une substance brune en présence de l'air et de l'ammoniaque.

Certaines plantes renferment des principes incolores qui, par l'action de l'oxygène et de l'ammoniaque, se transforment en matières colorantes azotées. Exemples : la transformation de l'orcine en orcéine, de l'hématine en hématéine. — Il est probable qu'un grand nombre de principes colorés se forment dans des circonstances semblables.

Acide chromique et chromates — Permanganate de potasse. — L'acide chromique, employé pur, est un agent très-énergique d'oxydation. L'action est quelquefois d'une violence telle, qu'il y a inflammation de la matière organique : Ex. : l'alcool qui s'enflamme au contact de l'acide chromique cristallisé.

Dans la réaction de l'acide chromique sur une substance organique, l'acide chromique CrO^3 est ramené à l'état d'oxyde de chrome Cr^2O^3.

On substitue souvent à cet acide soit le bichromate de potasse seul (comme dans la production du violet d'aniline par le procédé Perkin), soit un mélange de bichromate de potasse et d'acide sulfurique.

Le *chromate de plomb* est employé en analyse organique comme agent d'oxydation.

Le *permanganate de potasse* se décompose facilement au contact des matières organiques, les oxyde et se transforme en oxyde brun de manganèse.

Le permanganate de potasse décompose presque tous les acides organiques en produisant des acides formique, oxalique et carbonique. — L'alcali, bien entendu, s'unit à l'acide formé.

OXYDES MÉTALLIQUES. — *Peroxydes de manganèse, de plomb*, etc.

Les oxydes métalliques, qui sous l'influence de la chaleur ou de l'acide sulfurique, dégagent facilement de l'oxygène, sont employés assez souvent pour produire des oxydations de matières organiques.

Les substances organiques fortement oxygénées, comme les acides tartrique, citrique, mucique, s'oxydent souvent à froid sous l'action de l'oxyde puce de plomb (acide plombique), et produisent de l'acide carbonique et de l'acide formique qui reste combiné au protoxyde de plomb.

Il en est de même de certains corps neutres comme le sucre, le glucose, etc.

Les matières peu oxygénées et volatiles sans décomposition échappent, en général, à l'action de ces oxydes métalliques.

Il n'en est pas de même des substances azotées qui sont, en général, facilement altérées par l'oxyde puce de plomb qui est l'acide métallique le plus généralement employé.

L'action oxydante du peroxyde de manganèse est plus faible que celle de l'oxyde puce, mais son intensité est augmentée lorsqu'on le met en présence de l'acide sulfurique.

Presque tous les corps organiques donnent de l'acide formique sous l'influence de ce mélange.

Les oxydes d'argent, de cuivre, de mercure, de plomb agissent aussi comme des oxydants sous l'influence de la chaleur.

Le dosage du carbone et de l'hydrogène repose, comme on le sait, sur l'oxydation des matières organiques par le bioxyde de cuivre.

II. AGENTS DE RÉDUCTION.

Hydrogène. — L'hydrogène naissant est un corps réducteur par excellence; il agit en enlevant aux matières organiques l'oxygène, le chlore, le brome, etc., qu'elles peuvent renfermer, et forment de l'eau, de l'acide chlorhydrique, etc.

Il agit aussi en fixant de l'hydrogène dans la matière organique.

L'action de l'hydrogène naissant s'obtient non en faisant passer dans la matière organique ou sa solution, un courant de gaz préparé à part, mais en donnant naissance à l'hydrogène au sein de la matière organique, par l'action soit de l'acide sulfurique étendu sur le zinc ou le fer, soit comme dans la préparation de l'aniline par l'action de l'acide acétique sur la limaille de fer.

Nous rappellerons la préparation de l'aniline par la réduction de la nitrobenzine au moyen de l'hydrogène naissant :

$$\underbrace{C^{12}H^5AzO^4}_{\text{Nitrobenzine.}} + 6H = \underbrace{4HO}_{\text{Eau}} + \underbrace{C^{12}H^7Az}_{\text{Aniline.}}$$

Hydrogène sulfuré et sulfures. — L'hydrogène sulfuré ou acide sulfhydrique, ainsi que les sulfures alcalins, se comportent, dans beaucoup de cas, comme des agents réducteurs, à la manière de l'acide sulfureux. Il y a dans ce cas fixation d'hydrogène, et toujours production de soufre libre qui se dépose. C'est ainsi que l'alloxane est transformée en alloxantine :

$$\underbrace{C^8Az^2H^4O^{10}}_{\text{Alloxane.}} + HS = \underbrace{C^8Az^2H^5O^{10}}_{\text{Alloxantine.}} + S$$

que l'indigo bleu est ramené à l'état d'indigo blanc :

$$\underbrace{C^{16}H^5AzO^2}_{\text{Indigo bleu.}} + HS = \underbrace{C^{16}H^6AzO^2}_{\text{Indigo blanc.}} + S$$

Rappelons également l'action réductrice de l'hydro-

gène sulfuré et des sulfures alcalins sur les dérivés nitrogénés des carbures d'hydrogène, action donnant naissance à des alcalis artificiels. Exemple :

$$\underbrace{C^{12}H^{5}AzO^{4}}_{\text{Nitrobenzine.}} + 6HS = \underbrace{C^{12}H^{7}Az}_{\text{Aniline.}} + 4HO + S^{6}$$

Si le composé sur lequel on fait réagir l'hydrogène sulfuré contient l'azote à l'état d'acide hypoazotique, l'alcaloïde formé n'est pas sulfuré, comme dans le cas ci-dessus.

S'il contient, au contraire, l'azote à l'état d'ammoniaque, l'alcaloïde est alors sulfuré, et il se forme du sulfhydrate d'ammoniaque.

L'hydrogène sulfuré agit comme réducteur vis-à-vis d'un grand nombre de corps chlorés et bromés, en s'emparant du chlore et du brome et en y substituant du soufre. — Il en est de même du monosulfure de potassium.

Acide sulfureux. — Cet acide, employé libre, se comporte comme agent réducteur ou désoxydant en décomposant l'eau, s'emparant de l'oxygène pour former de l'acide sulfurique et mettant à nu de l'hydrogène qui, à l'état naissant, s'empare de l'oxygène de la matière organique. C'est ainsi que faisant passer un courant de gaz sulfureux dans une solution d'alloxane ou de quinone, il se transforme en acide sulfurique, en décomposant l'eau, et l'hydrogène de cette eau se fixe sur la matière organique en donnant naissance à de l'alloxantine ou à de l'hydroquinone.

Certains sulfites, comme celui d'ammoniaque, agissent sur certaines matières organiques, entre autres sur les dérivés nitrés des hydrocarbures, à la manière du sulfhydrate d'ammoniaque.

Sels de fer et d'étain au minimum. — Les sels de protoxyde de fer et d'étain agissent quelquefois comme agents réducteurs à la manière de l'hydrogène sulfuré et de l'acide sulfureux. Ils désoxydent les matières organi-

ques. Les sels employés sont généralement le sulfate ou l'acétate de protoxyde de fer et le protochlorure d'étain (sel d'étain). Par l'emploi des sels de fer, il se produit du sesquioxyde de fer.

Ces sels sont ordinairement plus actifs avec le concours de la potasse ou de la chaux.

1° *Agents de déshydrogénation.* — Le chlore, le brome, l'iode, sont des agents de déshydrogénation, le premier surtout. Cependant l'enlèvement pur et simple de l'hydrogène d'une matière organique par le chlore, est un cas assez rare. Après le départ de l'hydrogène, il y a le plus souvent substitution du chlore. C'est ainsi que la benzoïne perd simplement de l'hydrogène sous l'influence du chlore et que l'alcool anhydre se change d'abord en aldéhyde :

$$\underbrace{C^4H^6O^2}_{\text{Alcool.}} + Cl^2 = 2HCl^2 + \underbrace{C^4H^4O^2}_{\text{Aldéhyde.}}$$

L'aldéhyde étant une fois produite, le chlore se substitue alors à l'hydrogène pour former une série de composés chlorés dont le chloral est un des termes.

2° *Agents désulfurants et déchlorurants.* — L'hydrate d'oxyde de plomb et l'oxyde rouge de mercure récemment précipités peuvent s'employer pour enlever le soufre à certaines matières organiques sulfurées. C'est ainsi :

Que l'essence de moutarde se désulfure complétement au contact de l'hydrate d'oxyde de plomb et se change en sinapoline. — Dans ce cas, l'oxygène de l'oxyde de plomb remplace le soufre, et celui-ci donne naissance à du sulfure de carbone qui donne, avec l'oxyde de plomb en excès, du sulfure et du carbonate de plomb;

Que la combinaison cristalline obtenue par l'action de l'ammoniaque sur l'essence de moutarde (thiosinamine), perd tout son soufre quand on la broie avec de l'oxyde rouge de mercure récemment précipité, et se transforme en un nouvel alcali organique appelé *sinamine*.

Dans ce cas, il y a production d'hydrogène sulfuré qui forme du sulfure de mercure avec l'excès d'oxyde.

L'oxyde d'argent se comporte comme l'oxyde de mercure avec les corps sulfurés.

Ces oxydes agissent aussi comme agents déchlorurants ; ils s'emparent du chlore des chlorures organiques qu'ils convertissent en oxydes.

La chaux est aussi un agent de déchloruration. On sait que dans l'analyse organique, la chaux est employée pour la détermination du chlore; chauffées au rouge avec la chaux, toutes les matières organiques chlorées donnent du chlorure de calcium, dont on apprécie la quantité de chlore par les méthodes usitées en chimie minérale.

La potasse et la soude en dissolution alcoolique sont également des agents précieux de désulfuration et de déchloruration.

L'essence de moutarde donne de la sinapoline avec la potasse, comme avec l'oxyde de plomb. Dans cette action de la potasse sur les composés sulfurés, il se forme suivant les cas, soit du sulfure de potassium, soit du sulfure de carbone.

Comme agents de déchloruration, la potasse et la soude agissent soit en s'emparant de tout ou partie du chlore de la substance chlorée, soit en transformant celle-ci en un acide oxygéné. Dans tous les cas il se forme des chlorures de potassium ou de sodium.

La potasse est aussi un agent de débromuration.

Le *perchlorure de phosphore* ($PhCl^5$) est aussi un agent réducteur en ce que, mis en contact avec des corps organiques oxygénés ou sulfurés, il s'empare de l'oxygène ou du soufre pour substituer du chlore à ces deux éléments. Nous examinerons quelques réactions du perchlorure de phosphore en parlant des agents de substitution.

3° *Agents décarburants.* — Sous ce nom, nous entendons les réactifs qui servent en chimie organique à s'emparer du carbone des matières organiques pour le convertir en carbonates.

Ces réactifs sont la potasse, la chaux et la baryte.

On se sert en général de ces deux derniers alcalino-terreux pour décomposer les acides organiques et obte-

nir des produits volatils qui ne diffèrent des acides primitifs que par de l'acide carbonique. Exemple :

$$\underbrace{C^{14}H^5O^3,HO}_{\text{Acide benzoïque}} + \underbrace{2CaO}_{\text{Chaux}} = 2(CaO,CO^2) + \underbrace{C^{12}H^6}_{\text{Benzine.}}$$

L'*acide cuminique* donne du *cumène* dans les mêmes conditions.

L'acide anthranilique, distillé avec la chaux, donne de l'*aniline* et du carbonate de chaux.

$$\underbrace{C^{14}H^7AzO^4}_{\text{Acide anthranilique.}} + 4CaO = \underbrace{C^{12}H^7Az}_{\text{Aniline.}} + 2(CaO.CO^2)$$

L'anthranilate de potasse donne également, par la distillation sèche, de l'aniline et du carbonate de potasse.

Certains acides organiques, combinés préalablement à la chaux, donnent par la distillation sèche des composés neutres qui ne diffèrent également des acides primitifs que par de l'acide carbonique. Il reste dans la cornue du carbonate de chaux. Exemple :

$$\underbrace{2(C^4H^3O^3, CaO)}_{\text{Acétate de chaux.}} = 2(CaO,CO^2) + \underbrace{C^6H^6O^2}_{\text{Acide acétique.}}$$

$$\underbrace{2(C^{14}H^5O^3,CaO)}_{\text{Benzoate de chaux.}} = 2(CaO,CO^2) + \underbrace{C^{18}H^{18}O^2}_{\text{Benzone.}}$$

III. AGENTS CHLORURANTS, IODURANTS, BROMURANTS ET SULFURANTS.

AGENTS CHLORURANTS. — Le chlore est un des réactifs qui est employé le plus souvent pour modifier les corps organiques.

Il peut être employé à l'état gazeux, à la température ordinaire, ou bien en faisant intervenir la chaleur ou la radiation solaire. Sous l'influence de ces deux derniers agents physiques, la chloruration est toujours plus complète.

Au lieu de faire agir le chlore libre, on peut se servir de certains *chlorures anhydres* comme les *chlorures de car-*

bone, de *phosphore*, ou des *chlorures métalliques anhydres* comme les chlorures d'étain et d'antimoine, tous ces chlorures cèdent facilement une partie de leur chlore aux composés organiques.

L'*oxychlorure de phosphore* a été employé par M. Gerhardt comme agent de chloruration et d'oxydation.

Le *brome* présente une grande analogie avec le chlore dans son action sur les matières organiques. On peut dire d'une manière générale, que dans la plupart des cas, il agit avec moins d'énergie que le chlore sur les substances organiques hydrogénées. Mais la réaction qu'il détermine est ordinairement plus nette que celle du chlore et produit plus souvent des composés cristallisés.

L'*iode* libre, ayant beaucoup moins d'affinité pour l'hydrogène que le chlore et le brome, agit difficilement sur les corps organiques. Les combinaisons iodées sont, dans tous les cas, beaucoup moins stables que les combinaisons chlorées et bromées correspondantes. Les corps organiques iodés sont ordinairement décomposés par le chlore et le brome.

Les alcalis organiques sont remarquables par la propriété qu'ils possèdent de fixer directement de l'iode.

Le *chlorure d'iode* peut servir à préparer des composés iodés.

L'*iodure de phosphore*, qu'on obtient par la réaction directe de l'iode et du phosphore, peut également s'employer pour transformer certains oxydes organiques en leurs iodures correspondants.

Au lieu de se servir de l'iodure de phosphore tout formé, on peut prendre séparément l'iode et le phosphore. On dissout pour cela l'iode dans la matière organique et on y ajoute le phosphore par petites portions.

Agents sulfurants. — Le soufre, les sulfures alcalins, les sulfhydrates de sulfure, et le sulfure de phosphore, sont les principaux agents de sulfuration des matières organiques.

Le soufre libre est rarement employé dans les recherches de chimie organique. Son action sur les corps organiques, disent MM. Pelouze et Fremy, n'a pas du reste

été examinée avec le soin qu'elle méritait. On cite cependant quelques exemples de combinaisons directes du soufre avec les substances organiques ; c'est, par exemple, en faisant chauffer du soufre avec du cyanure de potassium qu'on obtient du sulfocyanure de potassium.

On obtient aussi des produits sulfurés en distillant les huiles grasses avec du soufre.

Nous avons vu, en parlant de l'hydrogène sulfuré comme agent réducteur, que ce gaz décomposait les composés chlorés et bromés, et substituait son soufre au chlore et au brome de ces composés. Le monosulfure de potassium et celui de sodium agissent de même.

Le *sulfure de phosphore* a été employé avec avantage par M. Kékulé, pour préparer certains sulfures organiques.

IV. AGENTS DE DOUBLE DÉCOMPOSITION OU DE SUBSTITUTION.

Nous avons défini, en commençant ces généralités, ce qu'on entendait en chimie organique, par les *phénomènes de substitution* ou de *double décomposition*.

Chlore, Brome, Iode. — Les substances organiques soumises à l'action de ces trois corps simples perdent souvent leur hydrogène qui est enlevé à l'état d'acides chlorhydrique, bromhydrique ou iodhydrique, et gagnent en même temps un certain nombre d'équivalents de chlore, de brome ou d'iode, qui est précisément égal au nombre d'équivalents d'hydrogène qui a été déplacé.

Le chlore est l'agent de substitution le plus employé.

Les substitutions du chlore à l'hydrogène ont été admirablement étudiées par Laurent. On connaissait bien, avant les travaux de l'éminent chimiste, quelques faits isolés relatifs à l'action du chlore sur les matières organiques; on savait, par exemple, d'après les expériences de Gay-Lussac, que la cire gagne autant d'atomes de chlore qu'elle perd d'atomes d'hydrogène, réaction généralisée par M. Dumas, entre le chlore et les matières hydrogénées, par ce qu'il a appelé la *Loi des substitutions*,

mais le mérite de Laurent est d'avoir démontré par des expériences très-nombreuses, entre autres par ses belles recherches sur la naphtaline, l'analogie de propriétés qui existe entre les corps organiques chlorés ou bromés et les substances avec lesquelles on les obtient.

Les travaux que Laurent fit ensuite sur les dérivés chlorés ou bromés de l'isatine (produit d'oxydation de l'indigo) vinrent complétement corroborer les résultats de ses travaux sur la naphtaline, travaux sur lesquels nous aurons à revenir avec assez de détails à propos des couleurs naphtaliques.

Le *brome* est plus commode que le chlore pour produire des corps dérivés par substitution ; il détermine des réactions tout aussi nettes, et paraît même plus souvent donner des corps cristallisés. Il agit cependant avec moins d'énergie.

Quelquefois le brome agit par substitution sur les composés chlorés.

Lorsqu'on distille certains corps bromés par substitution, avec la potasse caustique, il se dégage du brome et de l'acide bromhydrique, tandis que les corps chlorés ne dégagent que de l'acide chlorhydrique dans les mêmes circonstances.

Nous avons déjà dit que les combinaisons iodées par substitution, sont bien moins stables que celles du chlore et du brome, et que ces deux derniers agents décomposaient généralement les composés iodés pour se substituer à l'iode.

Acide chlorhydrique.— Cet acide, mis en contact avec les alcools, produit des phénomènes de double décomposition, en donnant naissance aux éthers chlorhydriques.

Acide azotique. — Quand une substance hydrogénée, acides ou hydrocarbures, est soumise à l'action de l'acide nitrique, il n'est pas rare de voir cet acide faire la double décomposition avec la matière organique, de manière à produire de l'eau et des dérivés nitrés. A l'hydrogène enlevé, il se substitue un composé oxygéné de l'azote, qui est ordinairement l'acide hypoazotique ($Az\,O^4$). C'est ainsi que se forme, par exemple, la nitrobenzine :

$$\underbrace{C^{12}H^{6}}_{\text{Benzine.}} + AzO^{5} = \underbrace{C^{12}H^{5}AzO^{4}}_{\text{Nitrobenzine.}} + HO$$

Répétons que d'autres hydrocarbures (toluène, naphtaline, etc.) produisent de semblables composés nitrés.

Tandis que l'acide nitrique fumant produit, en général, des dérivés mononitrés, le mélange d'acide nitrique et d'acide sulfurique donne des dérivés binitrés.

Le nombre des atomes d'hydrogène qu'on peut ainsi remplacer par l'acide hypoazotique, ne dépasse pas ordinairement 2 ou 3; lorsqu'on essaie de nitrogéner davantage les matières organiques, elles résistent ou elles subissent une oxydation qui leur fait perdre du carbone sous forme d'acide carbonique.

Acide sulfurique. — Cet acide, soit anhydre, soit concentré ou dilué, peut produire des doubles décompositions avec les matières organiques.

Les alcools produisent, par exemple, avec l'acide sulfurique monohydraté, des acides viniques.

$$\underbrace{C^{4}H^{6}O^{2}}_{\text{Alcool.}} + 2(SO^{3}, HO) = \underbrace{C^{4}H^{5}O, (SO^{3})^{2}, HO}_{\text{Acide sulfovinique.}} + 2HO$$

Lequel acide sulfovinique, sous la double influence de l'eau et de la chaleur, donne de l'*éther* et de l'acide sulfurique.

Beaucoup d'autres matières organiques, comme certains hydrocarbures (benzine, toluène, cumène, naphtaline), ainsi qu'un grand nombre d'acides organiques (acides benzoïque, acétique, cinnamique, etc.) et d'alcalis organiques produisent avec l'acide sulfurique anhydre ou hydraté des dérivés sulfatés, ou comme l'on dit en chimie organique, des dérivés *sulfo-conjugués*.

L'action de l'acide sulfurique sur les corps organiques donne naissance à des dédoublements qui sont souvent d'une grande netteté. Ainsi l'acide oxalique, sous l'influence de l'acide sulfurique, se dédouble en acide carbonique et en oxyde de carbone :

$$C^{2}O^{3}, HO + SO^{3}, HO = SO^{3}, 2HO + CO^{2} + CO.$$

Les corps gras se dédoublent en présence de l'acide sulfurique concentré en acides gras et en glycérine. — Les acides gras isolés se combinent à de l'acide sulfurique pour former des acides sulfo-gras, que l'eau décompose.

HYDROGÈNE SULFURÉ ET SULFURES ALCALINS. — Ces composés agissent sur les matières organiques comme agents de double décomposition.

On sait que l'hydrogène sulfuré s'emploie souvent en chimie organique pour décomposer les sels de plomb ou d'argent dont les acides sont trop solubles pour pouvoir être isolés par précipitation.

Certains oxydes, chlorures et bromures organiques font également la double décomposition avec l'hydrogène sulfuré ou avec les sulfures alcalins, de manière à substituer du soufre à un ou plusieurs équivalents d'oxygène, de chlore ou de brome.

Rappelons que l'hydrogène sulfuré, lorsqu'il agit comme agent réducteur, fixe souvent son hydrogène sur la matière organique. Exemples : la production de l'alloxantine et de l'indigo blanc. Il y a alors dépôt de soufre.

PERCHLORURE DE PHOSPHORE ($Ph\,Cl^5$). — En parlant de ce réactif comme agent réducteur, nous avons montré qu'il agissait par suite comme agent de double décomposition.

Le perchlorure de phosphore paraît n'exercer aucune action sur les carbures d'hydrogène, tandis qu'il agit souvent avec énergie sur les substances oxygénées.

Sur les substances riches en oxygène, telles que certains acides végétaux et certaines substances neutres (sucre, gomme, etc.), le perchlorure de phosphore agit en substituant constamment 2 molécules de chlore à 2 molécules d'oxygène. Il en est de même pour les composés sulfurés : 2 molécules de chlore remplacent 2 molécules de soufre. Dans le cas où ce remplacement n'a pas lieu, il se produit dans la molécule restante un phénomène de substitution régulière. Exemples :

$$\underbrace{C^{14}H^6O^2}_{\text{Huile d'amandes amères.}} + PhCl^5 = PhCl^3O^2 + \underbrace{C^{14}H^6Cl^2}_{\text{Chlorobenzol.}}$$

$$\underbrace{C^{14}H^6S^2}_{\text{Sulfure d'hydrobenzile.}} + PhCl^5 = PhCl^3S^2 + HCl + \underbrace{C^{14}H^6Cl^2}_{\text{Chlorobenzol.}}$$

Prend-on, au contraire, de l'alcool, il y a alors substitution régulière :

$$\underbrace{C^4H^6O^2}_{\text{Alcool vinique.}} + PhCl^5 = PhCl^3O^2 + HCl + \underbrace{C^4H^5Cl}_{\text{Ether chlorhydrique.}}$$

Le corps phosphoré $PhCl^3O^2$, qui prend naissance, a été appelé *chlorophosphorile* ou *chloroxyde de phosphore.*

Les corps comparables à l'huile d'amandes amères et les divers alcools se comportent exactement de la même manière.

Les nombreux acides des groupes benzoïque et acétique donnent des résultats semblables, c'est-à-dire, qu'il y a substitution de 2 molécules de chlore à 2 molécules d'oxygène et formation d'acide chlorhydrique.

Dans le cas des composés sulfurés, le composé $PhCl^3S^2$, qui prend naissance, est du chlorosulfure de phosphore.

Les composés azotés, les amides, par exemple, où l'azote est à l'état de bioxyde d'azote, subissent également la double décomposition avec le perchlorure de phosphore. Exemple :

$$\underbrace{C^{14}H^7AzO^2}_{\text{Benzamide.}} + PhCl^5 = PhCl^3O^2 + 2HCl + \underbrace{C^{14}H^5Az}_{\text{Benzonitrile.}}$$

M. Cahours, à qui l'on doit l'emploi du perchlorure de phosphore, a reconnu que les éthers n'étaient pas décomposés par ce réactif.

Le *protochlorure de phosphore* et l'*oxychlorure de phosphore* sont aussi des agents de double décomposition.

Le premier substitue du chlore à l'oxygène, en se transformant en acide phosphoreux; le second agit, comme nous l'avons déjà dit, comme chlorurant et oxydant, en passant lui-même à l'état d'acide phosphorique.

Potassium, sodium, zinc. — Les métaux alcalins sont employés avec succès pour isoler des radicaux organiques unis à certains métalloïdes.

Les alcools et les aldéhydes, mis en contact avec les métaux alcalins, dégagent de l'hydrogène en donnant des produits décomposables par l'eau.

Le potassium amalgamé décompose certains corps organiques chlorés, en reproduisant les corps hydrogénés dont ils dérivent par substitution. Il en est de même du zinc.

Les chlorures organiques se décomposent moins bien que les iodures correspondants.

Potasse et soude caustiques. — Chaux, baryte. — A côté des phénomènes d'oxydation dus à la potasse et à la soude caustiques, et dont nous avons déjà parlé, ces alcalis opèrent souvent des dédoublements très-nets. C'est ainsi que tous les éthers composés que l'on chauffe avec de la potasse, donnent naissance à des sels de potasse et à de l'alcool. Dans cette réaction, la potasse détermine la fixation d'un équivalent d'eau. Exemple :

$$\underbrace{C^4H^3O^3,C^4H^5O}_{\text{Ether acétique.}} + KO,HO = \underbrace{KO,C^4H^3O^3}_{\text{Acétate de potasse.}} + \underbrace{C^4H^6O^2}_{\text{Alcool.}}$$

La plupart des corps gras, chauffés avec de la potasse ou de la soude se saponifient, c'est-à-dire, se dédoublent en glycérine et en acides gras qui restent combinés avec l'alcali.

Comme la plupart des agents d'oxydation, la potasse dédouble souvent les matières organiques, et leur prend alors le carbone et l'oxygène nécessaires pour se carbonater. Une température fort élevée favorise cette combustion. C'est ainsi que les substances très-oxygénées, les acides et les matières neutres fixes (sucre, amidon,

gomme, etc.) s'attaquent aisément par la potasse en fusion, et fournissent le plus souvent du carbonate et de l'oxalate de potasse, en même temps qu'il se dégage du gaz hydrogène.

Les substances organiques azotées s'attaquent, en général, plus facilement par la potasse que les corps non azotés. Sous l'influence d'une température modérée, il se dégage de l'ammoniaque et il se produit des composés non azotés ou moins azotés que celui soumis à l'expérience.

Si, au contraire, on soumet les corps azotés à l'action de la potasse en fusion, tous alors se décomposent et donnent pour résultat final du cyanure de potassium.

La potasse produit aussi des dédoublements quand on la fait agir sur les corps organiques sulfurés. Il se produit du sulfure de potassium et une nouvelle substance moins sulfurée; souvent même, tout le soufre passe à l'état de sulfure de potassium. Dans quelques cas, le soufre est éliminé à l'état de sulfure de carbone, comme cela a lieu, par exemple, pour l'essence de moutarde.

Quant à l'action de la potasse sur les corps chlorés, il se présente plusieurs cas :

1° Certains corps chlorés ou bromés, comme ceux qui dérivent des carbures d'hydrogène par substitution, ne sont pas attaqués par la potasse.

2° Les corps chlorés ou bromés non oxygénés, résultant de la combinaison du chlore ou du brome avec un carbure d'hydrogène, perdent une partie de leur chlore ou de leur brome à l'état de chlorure ou de bromure de potassium. Exemple :

$$\underbrace{C^4H^4Cl^2}_{\text{Liqueur des Hollandais.}} + KO, HO = KCl + 2HO + C^4H^3Cl$$

3° Certains corps chlorés ou bromés, en présence de la potasse, se comportent comme de véritables chlorures ou bromures de métalloïdes, c'est-à-dire qu'il se forme du chlorure ou du bromure de potassium, de l'eau et un acide oxygéné qui reste uni à la potasse. Exemple :

$$C^{14}H^5O^2Cl + 2(KO,HO) = KCl + 2HO + KO,C^{14}H^5O^3$$

Chlorure de benzoïle. — Benzoate de potasse.

Chaux, Baryte. — Ces deux bases, fort semblables dans leur manière d'agir, s'emploient à l'état sec ou en dissolution aqueuse, pour opérer des dédoublements. Quelquefois elles remplacent avantageusement la potasse ou la soude.

La saponification des corps, c'est-à-dire leur dédoublement en acide gras et en glycérine, se fait avec autant de facilité au moyen de la chaux et de la baryte qu'avec la potasse et la soude.

En parlant des agents de décarburation (p. 59), nous avons montré par quelques exemples comme la chaux et la baryte opèrent des dédoublements en fixant le carbone et l'oxygène des matières organiques.

Oxydes de plomb, de mercure, d'argent. — En parlant des agents de désulfuration, nous avons vu que ces oxydes métalliques opéraient des doubles décompositions quand on les faisait agir sur des matières sulfurées, tout le soufre de ces matières pouvant être remplacé par de l'oxygène.

Les chlorures organiques sont aussi, par ces oxydes, convertis en corps oxygénés et en chlorures métalliques.

V. AGENTS DE TRANSFORMATION DES COMPOSÉS ORGANIQUES EN COMPOSÉS ISOMÈRES.

Acide sulfurique. — Plusieurs matières organiques soumises à l'action de cet acide se transforment en composés isomères (1). Ainsi l'essence de térébenthine soumise à l'action d'une petite quantité d'acide sulfurique concentré se transforme en carbures d'hydrogène isomériques avec l'essence de térébenthine : le *térébène* et le *colophène*. D'autres essences subissent de semblables transformations.

(1) *Isomères* : de même composition élémentaire, mais ayant des propriétés différentes.

Potasse, soude. — Ces alcalis caustiques font éprouver à certains corps des modifications isomériques. Ainsi l'essence d'amandes amères abandonnée pendant quelque temps au contact d'une dissolution alcoolique de potasse, se transforme en un corps cristallin, la benzoïne, dont la composition centésimale est la même que celle de l'essence d'amandes amères. La soude caustique produit les mêmes transformations isomériques.

VI. AGENTS SE COMBINANT AVEC LES CORPS ORGANIQUES SANS LES DÉCOMPOSER.

Bioxyde d'azote. — Quelques carbures d'hydrogène absorbent le bioxyde d'azote, sans se décomposer, et forment quelquefois des combinaisons cristallisables. Tel est le cas de l'essence de fenouil qui forme avec le bioxyde d'azote un composé $C^{30}H^{24}Az^{2}O^{4}$, cristallisant en aiguilles fines (M. Cahours).

Plusieurs acides organiques dissolvent du bioxyde d'azote en donnant naissance, par le froid, à de belles cristallisations. Exemple : l'acide acétique cristallisable qui donne des cristaux bleus après avoir absorbé du bioxyde d'azote (M. Reinsch).

Acide azotique. — Les alcalis végétaux et artificiels se combinent avec cet acide et donnent des nitrates neutres et plus rarement des binitrates.

Cet acide se combine aussi directement avec plusieurs huiles essentielles non azotées, en donnant naissance à des composés cristallisables que l'eau décompose en acide et en huile essentielle. Le camphre, le sucre de gélatine, etc., forment des combinaisons avec l'acide azotique.

Chlore, brome, iode. — Ces trois métalloïdes se combinent directement avec certaines matières organiques. Tels sont entre autres l'hydrogène bicarboné qui, avec 2 équivalents de chlore, donne la liqueur des Hollandais ; la benzine qui s'unit avec 6 équivalents de chlore pour former le chlorure de benzine ; la naphtaline qui, unie à 2 ou à 4 équivalents de chlore, donne le sous-chlorure de naphtaline ou le chlorure de naphtaline, etc.

Ces combinaisons chlorées, lorsqu'on les distille seules, ou sur de la potasse ou de la chaux, perdent de l'acide chlorhydrique, et se transforment en composés chlorés contenant le même nombre d'équivalents de carbone que les carbures d'hydrogène qui les ont produits, mais le chlore remplace les équivalents d'hydrogène enlevés à l'état d'acide chlorhydrique.

D'autres corps, tels que l'éther pyromucique, le chloroxéthose, etc., se combinent intégralement avec le chlore.

Ces phénomènes de chloruration peuvent être comparés à ceux que l'on observe si fréquemment en chimie minérale. Le chlore qui existe dans les composés chlorés organiques indiqués ci-dessus, se trouve dans un état particulier qui ne permet pas aux réactifs ordinaires d'en indiquer la présence; leur dissolution, par exemple, ne précipite pas les sels d'argent. Pour y découvrir le chlore, il faut décomposer ces matières chlorées soit par la chaleur ou l'acide nitrique, ou les chauffer au rouge avec la chaux ou la potasse. — Ces chlorures organiques brûlent avec une flamme verte sur les bords.

Le *brome* donne lieu à des combinaisons bromées semblables qui, distillées avec la potasse caustique, donnent de l'acide bromhydrique et des composés bromés, comme les corps chlorés correspondants.

Quant à l'*iode*, les alcalis organiques sont surtout remarquables par la propriété qu'ils possèdent de fixer directement ce métalloïde. Rappelons que les combinaisons organiques iodées sont bien moins stables que celles du chlore et du brome. Ces deux derniers agents décomposent généralement les composés iodés.

Acide chlorhydrique. — Beaucoup d'hydrogènes carbonés ont la propriété de s'unir directement à l'acide chlorhydrique et de former des composés souvent cristallisés, qu'on a appelés *camphres artificiels*. Ce sont de préférence les hydrocarbures naturels, les essences non oxygénées qui fournissent ces camphres. Telles sont, entre autres, les essences de térébenthine, de citron, etc. — La plupart

des huiles essentielles oxygénées ou sans oxygène absorbent le gaz chlorhydrique avec beaucoup d'avidité.

HYDROGÈNE SULFURÉ. — La combinaison directe de ce corps avec les matières organiques est un cas assez rare; quelques alcalis végétaux forment avec lui des sulfhydrates.

M. Cahours a obtenu la benzamide sulfurée en combinant l'hydrogène sulfuré au benzonitrile (cyanure de phényle) :

$$\underbrace{C^{14}H^5Az}_{\text{Benzonitrile.}} + 2HS = \underbrace{C^{14}H^7AzS^3}_{\text{Benzamide sulfurée.}}$$

ACIDE SULFURIQUE. — Cet acide hydraté se combine directement avec les alcalis organiques en donnant naissance à des sulfates analogues aux sulfates d'ammoniaque.

Cet acide se combine souvent avec les substances organiques en éliminant 1 équivalent d'eau et en produisant avec elles des acides doubles. Ainsi l'alcool forme avec l'acide sulfurique, l'acide sulfovinique.

$$\underbrace{C^4H^6O^2}_{\text{Alcool.}} + 2(SO^3,HO) = \underbrace{C^4H^5O,(SO^3)^2,HO}_{\text{Acide sulfovinique.}} + 2HO$$

ACIDE SULFUREUX, SULFITES ET BISULFITES ALCALINS. — Combiné à la potasse ou à la soude, l'acide sulfureux se combine quelquefois avec certains corps organiques.

La plupart des aldéhydes forment avec les bisulfites alcalins des combinaisons cristallisables peu solubles dans l'alcool, et qui peuvent servir à isoler les aldéhydes de leur mélange avec d'autres liquides.

L'isatine (dérivé de l'indigo) et ses dérivés chlorés et bromés se combinent également avec les bisulfites alcalins.

Quelquefois l'acide sulfureux paraît se combiner avec les matières colorantes et former avec elles des combinaisons incolores.

POTASSE ET SOUDE CAUSTIQUES. — Sauf les sels alcalins

obtenus par l'action directe des bases sur les acides végétaux et autres acides de la chimie organique, les cas de combinaison directe de la potasse et de la soude caustiques avec les matières organiques sont assez rares.

L'isatine et ses dérivés chlorés et bromés se transforment en sel de potasse par leur dissolution dans cet alcali.

Certains corps organiques d'origine végétale, comme la coumarine, l'anémonine, etc., se convertissent en sels de potasse par la potasse bouillante.

Le camphre des laurinées se transforme en campholate de potasse lorsqu'on le chauffe fortement dans un tube fermé, avec de la chaux potassée.

Chlorure de calcium. — Plusieurs corps organiques, comme les alcools, donnent des combinaisons définies avec ce sel. — Certains hydrocarbures, entre autres celui de l'essence de camomille, forment, d'après Gerhardt, des combinaisons cristallines avec le chlorure de calcium.

VII. AGENTS DÉSHYDRATANTS ET DESSÉCHANTS.

Acide sulfurique concentré. — L'énergie avec laquelle cet acide se combine à l'eau a souvent pour effet la déshydratation des substances qu'on met en contact avec lui. Il y a alors formation d'eau aux dépens des éléments des corps organiques. C'est ainsi que l'alcool se change en éther par l'action de l'acide sulfurique monohydraté :

$$\underbrace{C^4H^6O^2}_{\text{Alcool.}} + SO^3,HO = SO^3,2HO + \underbrace{C^4H^5O}_{\text{Ether.}}$$

La déshydratation des matières organiques par cet acide est tellement énergique, que ces matières paraissent se carboniser ; en effet, du carbone est éliminé sous forme de charbon.

Acide phosphorique anhydre. — Cet acide, tout en déshydratant les composés organiques à la manière de l'acide sulfurique, présente, sur ce dernier, l'avantage de ne pas carboniser les matières organiques.

Distillant différents corps organiques, tels que le cam-

phre des Laurinées, celui de Bornéo, l'essence de menthe, l'huile de pomme de terre, avec de l'acide phosphorique anhydre, ces corps se déshydratent et se transforment en carbures d'hydrogène particuliers (camphogène, bornéène, menthène, amylène, etc.).

Comme l'acide sulfurique, l'acide phosphorique hydraté forme des acides doubles avec les alcools; l'acide phosphovinique, par exemple, s'obtient en faisant réagir l'acide phosphorique hydraté (sirupeux) sur l'alcool.

L'essence de bergamotte, d'après MM. Soubeiran et Capitaine, donnerait aussi avec l'acide phosphorique un acide phosphobergamique.

L'acide phosphorique anhydre est également employé pour dessécher les huiles essentielles.

Chlorure de zinc. — Ce corps, à l'état anhydre, peut remplacer, dans certains cas, les deux acides précédents, comme agent de déshydratation. — Comme avec l'acide phosphorique, par exemple, le camphre est transformé en camphogène, et l'huile de pomme de terre en amylène.

Potassium — Sodium. — Ces deux métaux alcalins sont souvent employés en chimie organique pour priver d'humidité les carbures d'hydrogène qui ne sont pas complétement desséchés par le chlorure de calcium; dans ce cas, l'eau est décomposée, il se dégage de l'hydrogène et il se forme de la potasse ou de la soude.

Chlorure de calcium fondu. — Ce sel, préalablement fondu et conservé dans des flacons bien bouchés, n'est employé, en chimie organique, que pour déshydrater les substances liquides. C'est un agent desséchant, car il n'agit pas en s'emparant des éléments de l'eau, comme les précédents.

Toutes les substances très-volatiles peuvent être distillées sans inconvénient sur le chlorure de calcium.

Faisons observer que, comme ce sel cède à la température de l'ébullition une partie de l'eau qu'il a absorbée, il faut bien se garder de distiller sur lui les matières pour la dessiccation desquelles il a servi.

Rappelons, enfin, que ce sel contracte des combinaisons définies avec l'alcool, l'esprit de bois, et certains hydrogènes carbonés.

L'*acide sulfurique* concentré (à 66°); l'*acide phosphorique* anhydre, vitreux ou sirupeux; le *chlorure de zinc anhydre;* le *chlorure de calcium fondu*, sont également employés pour dessécher les matières organiques humides. — Ces matières sont simplement placées dans une capsule, que l'on dispose sous une cloche de verre, au-dessus des corps desséchants placés dans une soucoupe. La dessiccation est plus rapide quand cette opération se fait sous la cloche d'une machine pneumatique, dans laquelle on a fait le vide.

CHAPITRE II.

PRÉPARATION DES PRINCIPAUX RÉACTIFS EMPLOYÉS DANS LA FABRICATION DES COULEURS DÉRIVÉES DES GOUDRONS.

La plus grande partie des réactifs dont nous avons dressé la liste dans le chapitre précédent, et qui sont employés dans les laboratoires et dans l'industrie pour modifier les substances organiques, se trouvent dans le commerce des produits chimiques. Nous dirons quelques mots, néanmoins, sur quelques-uns de ces réactifs.

Les autres sont préparés dans les fabriques de couleurs d'aniline, dans les teintureries, dans les fabriques d'impressions sur étoffes, pour les besoins des transformations que le chimiste (ou coloriste) veut faire éprouver aux matières premières génératrices des couleurs, ou fait agir sur les couleurs produites dans le but d'en obtenir de nouvelles matières colorantes.

Ce sont surtout des réactifs de cette deuxième classe que nous nous occuperons dans ce chapitre.

Dans ces notices sur la préparation des principaux réactifs, nous suivrons la classification des listes du chapitre précédent.

AGENTS D'OXYDATION.

Eau oxygénée pure. — *Procédé de M. Félix Duprey.* — Voici cet ingénieux procédé, tel qu'il nous a été communiqué par l'auteur lui-même.

« Lorsqu'on fait passer un courant très-rapide d'acide carbonique pur dans de l'eau distillée et qu'on y projette de temps en temps du bioxyde de baryum, il se produit de *l'eau oxygénée* totalement pure.

« Lorsque la quantité de carbonate de baryte est assez grande pour gêner le passage du gaz, on décante le liquide clair qui contient toute l'eau oxygénée formée, et on y fait passer de nouveau le courant d'acide carbonique : il se formera une nouvelle quantité d'eau oxygénée aussitôt qu'on y projettera d'autre bioxyde de baryum.

« On arrive ainsi à obtenir de l'eau très-chargée d'eau oxygénée totalement neutre et pure, que l'on peut concentrer sous la machine pneumatique. Il faut avoir soin de maintenir le courant d'acide carbonique suffisamment rapide pour qu'il se trouve toujours en excès vis-à-vis des petites quantités de bioxyde de baryum que l'on ajoute peu à peu.

« On doit, en outre, pulvériser très-finement le bioxyde de baryum parce que les gros morceaux échappent à la décomposition.

« Le gaz carbonique a, dans toutes mes expériences, été exactement lavé par un barbotement dans des flacons contenant de l'eau de chaux. Il est donc évident que c'est à sa seule action qu'on doit attribuer la production de l'eau oxygénée. Cette expérience démontre donc que l'on peut obtenir l'eau oxygénée aussi bien avec les oxacides qu'avec les hydracides.

« Le meilleur réactif que j'ai pu rencontrer de l'eau oxygénée, ajoute M. F. Duprey dans sa note, est assurément le permanganate de potasse, qui dégage lui-même tout son oxygène lorsqu'on le verse dans une eau contenant des quantités même très-minimes d'eau oxygénée. On pourrait se servir de ce corps pour doser l'eau oxygénée, les phénomènes de décoloration étant très-sensibles. »

Acide azotique fumant. — C'est l'acide azotique concentré et fumant qu'on emploie généralement dans les fabriques d'aniline pour transformer la benzine et ses homologues en nitrobenzine, nitrotoluène, etc.

Nous avons eu souvent occasion d'analyser des échantillons d'acide azotique fumant livrés aux fabriques d'aniline. Voici, dans le tableau suivant, la composition en volume, de quelques-uns de ces acides.

	1	2	3	4	5	6	7
Acide azotique pur	96.60	99.66	90.80	98.36	99.65	99.74	99.37
Acide sulfurique.	3.40	0.34	9.20	0.91	0.16	0.13	0.54
Résidu salin. . . .	»	»	»	0.73	0.19	0.13	0.19
	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00

Un acide azotique fumant a d'autant plus de valeur qu'il est plus exempt d'acide sulfurique et de résidu salin.

Comme renseignement utile, concernant l'acide azotique, nous donnons la table des densités de cet acide, d'après les nouvelles déterminations de M. E. Kolb (1).

L'acide employé comme base de ces nouvelles déterminations est l'acide très-pur et exempt d'acide hypoazotique. M. Kolb s'est assuré que la présence de ce dernier pouvait entraîner aux plus grandes erreurs.

Les densités ont été déterminées aux températures zéro et 15 degrés, au moyen des flacons de M. Regnault, de 50 cent. cubes environ de capacité. Toutes les pesées ont été ramenées au vide.

La composition des divers échantillons d'acide a été déterminée en prenant un poids d'acide (rapporté au vide), l'étendant d'une certaine quantité d'eau distillée, et traitant par un poids connu de carbonate de chaux rigoureusement pur et sec.

L'excès de carbonate de chaux donnait par calcul le poids d'acide anhydre ou monohydraté contenu dans l'échantillon.

Dans le tableau suivant, l'auteur a marqué d'une astérisque les chiffres qu'il a obtenus expérimentalement; les autres ont été déduits par interpolation.

(1) Le *Technologiste*, t. 28, octobre 1866.

TABLEAU DES DENSITÉS DE L'ACIDE AZOTIQUE.

100 PARTIES contiennent :		DENSITÉ.		CONTRACTION	100 PARTIES contiennent :		DENSITÉ.		CONTRACTION
AzO^5,HO	AzO^5	à 0°.	à 15°.	à 0°.	AzO^5,HO	AzO^5	à 0°.	à 15°	à 0°.
100.00	85.71	1.559	1.550	0.0000	58.88	50.47	1.387	1.368	0.0861
99.84*	85.57	1.559*	1.550*	0.0004	58.00	49.71	1.382	1.363	0.0864
99.72*	85.47	1.558*	1.530*	0.0010	57.00	48.86	1.376	1.358	0.0868
99.52*	85.30	1.557*	1.529*	0.0014	56.10*	48.08	1.371*	1.353*	0.0870
97.89*	83.90	1.551*	1.523*	0.0065	55.00	47.14	1.365	1.346	0.0874
97.00	83.14	1.548	1.520	0.0090	54.00	46.29	1.359	1.341	0.0875
96.00	82.28	1.544	1.516	0.0120	53.81(b)	46.12	1.358	1.339	0.0875
95.27*	81.66	1.542*	1.514*	0.0142	53.00	45.40	1.353	1.335	0.0875
94.00	80.57	1.537	1.509	0.0182	52.33*	44.85	1.349*	1.331*	0.0875
93.01*	79.72	1.533*	1.506*	0.0208	50.99*	43.70	1.341	1.323*	0.0872
92.00	78.85	1.529	1.503	0.0242	49.97	42.83	1.334	1.317	0.0867
91.00	78.00	1.526	1.499	0.0272	49.00	42.00	1.328	1.312	0.0862
90.00	77.15	1.522	1.495	0.0301	48.00	41.14	1.321	1.304	0.0856
89.56*	76.77	1.521*	1.494*	0.0315	47.18*	40.44	1.315*	1.298*	0.0850
88.00	75.43	1.514	1.488	0.0354	46.64	39.97	1.312	1.295	0.0848
87.45*	74.95	1.513*	1.486*	0.0369	45.00	38.57	1.300	1.284	0.0835
86.17*	73.86	1.507*	1.482	0.0404	45.53*	37.31	1.291*	1.274*	0.0820
85.00	72.86	1.503	1.478	0.0433	42.00	36.00	1.280	1.264	0.0808

84.00	72.00	1.499	1.474	0.0459	41.00	35.14	1.274	1.257	0.0796
83.00	71.14	1.495	1.470	0.0485	40.00	34.28	1.267	1.251	0.0786
82.00	70.28	1.492	1.467	0.0508	39.00	33.43	1.260	1.244	0.0775
80.96*	69.39	1.488*	1.463*	0.0531	37.95*	32.53	1.253*	1.237*	0.0763
80.00	68.57	1.484	1.460	0.0556	36.00	30.86	1.240	1.225	0.0740
79.00	67.71	1.481	1.456	0.0580	35.00	29.29	1.234	1.218	0.0729
77.66	66.56	1.476	1.451	0.0610	33.86*	29.02	1.226*	1.211*	0.0718
76.00	65.14	1.469	1.445	0.0643	32.00	27.43	1.214	1.198	0.0692
75.00	64.28	1.465	1.442	0.0666	31.00	26.57	1.207	1.192	0.0678
74.01	63.44	1.462*	1.438*	0.0688	30.00	25.71	1.200	1.185	0.0664
73.00	62.57	1.457	1.435	0.0708	29.00	24.85	1.194	1.179	0.0650
72.39*	62.05	1.455*	1.432*	0.0722	28.00*	24.00	1.187*	1.172*	0.0635
71.24*	61.06	1.450*	1.429*	0.0740	27.00	23.14	1.180	1.166	0.0616
69.96 (a)	60.00	1.444	1.423	0.0760	25.71*	22.04	1.171*	1.157*	0.0593
69.20*	59.31	1.441*	1.419*	0.0771	23.00	19.71	1.153	1.138	0.0520
68.00	58.29	1.435	1.414	0.0784	20.00	17.14	1.132	1.120	0.0483
67.00	57.43	1.430	1.410	0.0796	17.47*	14.97	1.115	1.105*	0.0422
66.00	56.57	1.425	1.405	0.0806	15.00	12.85	1.099	1.089	0.0336
65.07*	55.77	1.420*	1.400*	0.0818	13.00	11.14	1.085	1.077	0.0316
64.00	54.85	1.415	1.395	0.0830	11.41*	9.77	1.075	1.067*	0.0296
63.59	54.50	1.413	1.393	0.0833	7.22*	6.62	1.050	1.045*	0.0206
62.00	53.14	1.404	1.386	0.0846	4.00	3.42	1.026	1.022	0.0112
61.21*	52.46	1.400*	1.381*	0.0850	2.00	1.71	1.013	1.010	0.0055
60.00	51.43	1.393	1.374	0.0854	0.00	0.00	1.000	0.999	0.0000
59.59*	51.08	1.391*	1.372*	0.0855					

(*a*) Formule $AzO^5, 4HO$. — (*b*) Formule $AzO^5 + 7HO$.

AZOTITES. — L'*azotite de potasse* s'obtient en faisant passer dans de la potasse le mélange gazeux qui se dégage lorsqu'on traite l'amidon par l'acide azotique.

L'*azotite de plomb* se produit quand on fait bouillir longtemps un mélange d'azotate de plomb avec 2 ou 3 équivalents de plomb métallique.

Le sel rose qu'on obtient ainsi est dissous dans l'eau et traité par l'acide carbonique qui précipite les 3/4 de l'oxyde de plomb et donne, dans la partie liquide, l'*azotite neutre de plomb*. — Ce dernier sel, traité par les carbonates ou les sulfates alcalins, donne des azotites alcalins par double décomposition.

ACIDE HYPOAZOTIQUE et HYPOAZOTATES. — *L'acide hypoazotique* ou *vapeurs nitreuses*, *vapeurs rutilantes*, se prépare ordinairement en chauffant dans une cornue de verre lutée ou de grès, de l'azotate de plomb préalablement desséché. — La cornue communique avec un récipient de verre entouré d'un mélange réfrigérant, destiné à liquéfier les vapeurs nitreuses qui se condensent sous forme d'un liquide jaune-orange.

Quand on veut produire seulement des vapeurs nitreuses, on attaque, dans un ballon de verre, de la tournure de cuivre ou de fer, par de l'acide azotique. Par un tube à gaz, convenablement adapté au col du ballon, on conduit le gaz nitreux dans la substance sur laquelle on essaie l'action de ce produit oxydant.

ACIDE NITREUX DES ARTS. — Dans les arts, on désigne sous le nom d'*acide nitreux* un mélange d'acide azotique et d'acide hypoazotique, mélange préparé en produisant des vapeurs nitreuses dans un ballon, par la réaction de l'acide nitrique sur de la tournure de cuivre, et faisant passer le mélange gazeux dans une série de flacons (trois) de Woulf, dont les deux derniers contiennent de l'acide nitrique de 1.48 de densité. — Les vapeurs nitreuses se dissolvent dans ce dernier acide.

L'acide dit nitreux, ainsi obtenu, est liquide, d'une couleur vert bleuâtre; dans son contact avec l'air, il ré-

pand des vapeurs rouges. On le conserve dans des flacons bouchés à l'émeri (1).

Eau de chlore. — S'obtient en faisant passer du gaz chlore dans de l'eau, jusqu'à ce que celle-ci soit saturée.

1 volume d'eau prend 3 volumes 04 de gaz chlore à 8°; c'est à ce terme que la solubilité de ce gaz est à son maximum. Cette solubilité diminue rapidement avec la température; à 50°, elle n'est plus que 1.09.

Il ne faut pas préparer l'eau chlorée à une température trop basse, parce que le pouvoir dissolvant de l'eau diminue rapidement par le refroidissement à partir de + 8° ; et à zéro, l'eau ne dissout plus qu'une fois 1/2 environ son volume de chlore.

Nous rappellerons que l'eau chlorée doit être conservée à l'abri de la lumière, soit dans flacons de verre noir ou bleu très-foncé, soit dans flacons entourés de papier noir.

Les *hypochlorites* se vendent tout fabriqués dans le commerce.

L'*hypochlorite de chaux* est le chlorure de chaux employé en si grande quantité aujourd'hui comme agent désinfectant des urinoirs publics.

L'*hypochlorite de potasse* est l'*eau de javelle* du commerce.

Acides chlorique (ClO^5, HO) et perchlorique (ClO^7). — L'*acide chlorique* s'obtient en ajoutant de l'acide hydrofluosilicique dans une solution chaude et concentrée de chlorate de potasse, jusqu'à ce qu'il ne se forme plus de précipité. La liqueur filtrée, composée d'acide chlorique et de fluosilicate de potasse, est additionnée d'eau de baryte qui précipite l'acide hydrofluosilicique à l'état de sel insoluble, tandis qu'il se forme du chlorate de baryte soluble. On laisse déposer, et la liqueur claire est décomposée par de l'acide sulfurique qu'on ajoute avec précaution. La liqueur surnageant le précipité de sulfate de baryte est de l'acide chlorique qu'on concen-

(1) Voir pour plus de détails, le *Manuel des Produits chimiques* (*Encyclopédie-Roret*), tome 3, page 41.

tre à une douce chaleur en arrêtant l'évaporation, du moment où l'acide commence à jaunir.

L'*acide perchlorique* peut s'obtenir en suivant le même moyen ; seulement une fois obtenu en dissolution on peut le concentrer par la distillation ; il se volatilise d'abord un acide très-faible, le point d'ébullition s'élève insensiblement, et se fixe bientôt à 200° ; l'acide qui passe est alors très-concentré : sa densité est 1.65.

Le *chlorate* et le *perchlorate de potasse* se trouvent dans les fabriques de produits chimiques.

Le *chlorate d'ammoniaque* s'obtient soit en décomposant le chlorate de baryte, dont il vient d'être question, par du sulfate d'ammoniaque, soit en saturant l'acide chlorique avec précaution par de l'ammoniaque.

Bromate et iodate alcalins. — Le *bromate de potasse* s'obtient en versant peu à peu du brome dans une dissolution concentrée de potasse caustique jusqu'à ce qu'une nouvelle portion de brome, ajoutée à la liqueur, cesse de s'y dissoudre. La dissolution évaporée fournit des cristaux de bromate de potasse.

L'*iodate de potasse* se prépare facilement en dissolvant de l'iode dans une dissolution concentrée de potasse caustique, jusqu'à ce que la liqueur commence à se colorer. On doit opérer à chaud, dans un matras placé sur un bain de sable. On évapore ensuite le mélange à siccité, et on le traite par l'alcool qui dissout l'iodure de potassium qui s'est formé et laisse l'iodate.

Acide azotosulfurique ($S^2 Az O^9$). — Cet acide s'obtient en faisant passer, jusqu'à refus, des vapeurs nitreuses dans de l'acide sulfurique monohydraté. Ce dernier se colore en vert jaunâtre et laisse déposer des cristaux incolores qui constituent l'*acide azotosulfurique.*

Acide arsénique ($As O^5$). — Cet acide est employé pour la fabrication du rouge d'aniline. Plusieurs procédés sont employés pour préparer l'acide arsénique.

Premier procédé. — On introduit dans une cornue en verre, d'une capacité de 6 litres environ, au col de laquelle sont adaptés une allonge et un ballon, 1 kilog. 500

grammes d'acide arsénieux réduit en poudre; on verse dessus 5 kilog. d'acide azotique à 34° Baumé, et l'on chauffe avec précaution le tout. Quand la réaction est terminée, on évapore le liquide à siccité, dans une capsule de porcelaine, afin de chasser l'excès d'acide azotique.

L'acide arsénique solide ainsi obtenu est conservé dans des bocaux bouchés à l'émeri.

1 kilog. 500 d'acide arsénieux donnent 1 kilog. 800 d'acide arsénique solide.

Deuxième procédé. — Ce procédé, plus expéditif que le précédent, consiste à traiter, dans le même appareil distillatoire en verre, 400 grammes d'acide arsénieux par un mélange de 100 grammes d'acide chlorhydrique à 22° Baumé, et de 1 kilog. 200 d'acide azotique à 30° Baumé. Lorsque les vapeurs rutilantes cessent de se produire, le liquide contenu dans la cornue est évaporé, comme le précédent, à siccité, et le produit solide est conservé dans des bocaux à l'émeri.

Procédé et observations de M. E. Kopp. — L'acide arsénique, actuellement presque exclusivement employé pour la fabrication de la rosaniline, est devenu tout d'un coup un article de grande consommation.

Cet acide fut préparé pour la première fois, sur une large échelle, par M. E. Kopp (1).

Ce chimiste, dont les procédés, nous le croyons du moins, sont appliqués dans l'usine de M. Scheurer-Kestner, de Thann, emploie l'acide azotique pour convertir l'acide arsénieux par oxydation en acide arsénique. En faisant passer les vapeurs nitreuses qui se dégagent de la réaction mélangées à de l'air, sur du coke humecté avec de l'eau, il recouvre des 2/3 aux 3/4 de l'acide nitrique employé.

Les proportions adoptées par M. Kopp, sont : 303 kilog. d'acide nitrique de 1.35 de densité pour 400 kilog. d'acide arsénieux en poudre. En ajoutant l'acide nitrique graduellement, il trouve que l'action oxydante peut s'accomplir sans l'application de chaleur extérieure.

Ce procédé est employé avec avantage par les manu-

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. 48, p. 106.

facturiers qui fabriquent l'acide arsénique pour la production de la rosaniline.

Dans l'usine de M. Scheurer-Kestner, l'oxydation de l'acide arsénieux a lieu dans de grandes bonbonnes en verre, communiquant avec un tuyau de plomb, au moyen duquel les vapeurs nitreuses qui se dégagent en grande quantité, sont conduites dans l'une des chambres de plomb de l'usine.

Procédé et observations de M. Rangod-Péchiney. — Au moment de mettre sous presse, nous recevons de M. Rangod-Péchiney, chimiste de beaucoup de mérite, les renseignements ci-dessous, concernant le mode de fabrication de l'acide arsénique établi par lui dans une usine de Lyon, il y a quelques années.

« Dans la fabrication de l'acide arsénique, nous écrit M. Rangod-Péchiney, quelques inconvénients sont à éviter, entre autres : d'abord la prise en masse de l'acide arsénieux mis en présence de l'acide nitrique, ce qui rend l'attaque longue et difficile ; puis la perte, ou mieux la non-utilisation complète de l'acide nitrique. On sait, en effet, que si l'acide nitrique est réduit à l'état de bioxyde d'azote, ou seulement d'acide hyponitrique, trois, ou seulement un équivalent d'oxygène, concourent à l'oxydation de l'acide arsénieux.

« Voici le mode d'opérer qui réussit le mieux à éviter les difficultés qui précèdent et que sa simplicité rend essentiellement pratique :

« Dans des bonbonnes de 250 à 300 litres, pourvues d'une large ouverture bouchée par un couvercle à fermeture hydraulique, on introduit 90 kilog. d'acide nitrique à 36°, qu'on additionne d'eau pure pour abaisser le degré aréométrique à 28 ou 29. On jette dans cet acide étendu 100 kil. d'acide arsénieux commercial blanc en poudre. La réaction ne tarde pas à commencer, mais grâce à la dilution de l'acide, elle est lente et régulière. Il va sans dire que les bonbonnes sont munies de tuyaux de dégagement destinés à conduire les gaz nitrés là où l'on juge convenable de les utiliser.

« Au bout de vingt-quatre heures, l'acide arsénieux

est passé d'une manière complète à l'état de dissolution. Cette dissolution, si elle a été exactement faite avec les proportions que nous avons indiquées, renferme encore un peu d'acide nitrique non décomposé. — On fait alors bouillir cette dissolution dans une chaudière de fonte émaillée, et, quand elle est en pleine ébullition, on y ajoute par petites portions de l'acide arsénieux en poudre, et ce, jusqu'à ce qu'une nouvelle portion ne détermine plus de dégagement de vapeurs nitreuses.

« Il convient alors de s'assurer que le liquide ne contient réellement plus aucune trace d'acide nitrique, produit excessivement nuisible dans la fabrication des couleurs d'aniline. On prend donc une petite quantité de la dissolution arsénique, on l'étend d'eau et on y verse quelques gouttes de permanganate de potasse. Si ce dernier est décoloré immédiatement, on en conclut la présence d'acide arsénieux non transformé en acide arsénique, et, par conséquent, l'absence certaine de l'acide nitrique, qui n'aurait pas manqué d'opérer cette transformation à la température élevée où se trouve la masse en ébullition.

« Il va sans dire que si le permanganate n'est pas décoloré, il y a lieu de craindre qu'on ait employé une quantité d'acide arsénieux insuffisante à décomposer tout l'acide nitrique. On en ajoute donc encore peu à peu dans le liquide en ébullition, jusqu'à ce que, par la décoloration immédiate du permanganate on soit assuré de la présence d'un peu d'acide arsénieux en excès.

« L'acide arsénique est évaporé jusqu'à 75° Baumé, et mis en bonbonnes lorsqu'il est froid. C'est dans cet état qu'il est livré aux fabriques de couleurs d'aniline. »

Oxychlorure de phosphore ($Ph\ Cl^3\ O^2$). — Ce composé phosphoré, aussi appelé *chloroxyde de phosphore*, s'obtient en introduisant du perchlorure de phosphore dans un ballon à long col contenant un peu d'eau. — Il se dégage de l'acide chlorhydrique, et il se forme un liquide plus lourd que l'eau, que l'on purifie par distillation, en ayant soin de laisser perdre les premières portions du

liquide distillé qui contiennent toujours de faibles quantités d'acide chlorhydrique.

CYANOFERRURE D'AMMONIUM. — Ce sel, dont on a proposé l'emploi dans la fabrication du noir d'aniline, se prépare en projetant du bleu de Prusse pur et en poudre fine dans de l'ammoniaque blanche, jusqu'à ce que les dernières portions de bleu ne soient plus décolorées. — La liqueur est ensuite filtrée, puis évaporée pour en obtenir des cristaux.

La potasse, la soude à la chaux ou à l'alcool, l'ammoniaque, le permanganate de potasse, l'acide chromique et les chromates, le peroxyde de manganèse, l'oxymuriate d'étain, les oxydes d'argent, de cuivre, de plomb, de mercure se trouvent facilement dans le commerce.

ACIDE ANTIMONIQUE ($Sb^2 O^5$). — *Procédé de M. C. Sieberg.* — Quoique les acides stannique et antimonique soient d'une préparation facile, dans le laboratoire comme dans l'industrie, nous ferons néanmoins connaître le procédé de M. C. Sieberg, suivi depuis plusieurs années (1861) dans la fabrique de produits chimiques de M. R. Smith, à Glasgow. — Voici ce procédé, tel qu'il a été traduit de l'anglais par le *Technologiste* (1) :

« L'acide antimonique est préparé avec de l'antimoine pulvérisé très-fin, qu'on attaque par l'acide azotique fumant. Les vapeurs d'acide hyponitrique qui se développent en abondance sont en totalité utilisées pour la fabrication de l'acide sulfurique. Dans ce but, des fours en forme de moufle, bâtis en briques réfractaires, sont mis en communication avec les chambres où se fabrique l'acide sulfurique. Un four de ce genre est chauffé en dehors, afin qu'aucun gaz de la combustion ne puisse s'introduire; dans la capacité intérieure du four est établi un gros disque en fonte qui peut tourner sur son axe.

« Pour préparer cet acide antimonique, on se sert de capsules plates en grès qui, au moyen de ciment romain, sont scellées dans des capsules en fonte de même forme,

(1) *Technologiste*, août 1864.

ce qui prévient entièrement tout danger de rupture. Une capsule de ce genre, chauffée préalablement et chargée de 3 kilogrammes d'antimoine, étant insérée par une porte dans le four, on y verse toujours en agitant vivement 1 kilog. environ d'acide azotique. Aussitôt que l'effervescence commence à se calmer, on ajoute une nouvelle portion d'acide et on continue ainsi jusqu'à ce qu'on ait employé la quantité d'acide azotique. Pour 3 kilog. d'antimoine, il faut 14 kilog. 5 d'acide azotique fumant, du poids spécifique de 1.44. Une proportion plus faible suffirait aussi ; mais l'opération est plus sûre quand on emploie cette quantité, d'autant mieux que les frais de l'acide azotique sont presque nuls, puisqu'ils sont mis au compte de l'acide sulfurique.

« Un acide azotique qui renferme de l'acide sulfurique est nuisible ; il en est de même s'il contient un excès de chlore.

« Dans notre fabrique, on ne se sert, pour fabriquer l'acide azotique, que de l'acide qui a servi à l'oxydation de l'antimoine, acide qui se condense dans le récipient du milieu ; quant à l'acide dans le premier et le dernier récipient, on l'utilise pour d'autres objets.

« Les additions de l'acide azotique durent environ de 1/2 à 3/4 d'heure. Il convient d'agiter constamment même une demi-heure après que tout l'acide a été ajouté. Le contenu de la capsule, alors sous la forme d'une masse blanche, est rendu fluide par un excès d'acide azotique. Cet acide est ensuite placé sur le disque du four dont il a été question. Ce disque est tourné de l'étendue d'une capsule, et on en introduit par la porte une nouvelle chargée de 3 kilog. d'antimoine, qu'on traite de la même manière par l'acide azotique. Ces opérations se succèdent à des intervalles réguliers, et l'acide hypoazotique gazeux qui se dégage arrive ainsi en quantité uniforme dans les chambres de plomb.

« Au bout de deux heures environ, le disque a opéré les trois quarts d'une révolution, et la première capsule est arrivé devant la seconde porte, où on l'enlève pour la vider. Son contenu est une poudre sèche, blanche, qui

maintenant est calcinée doucement et par quantité de 50 kilog. dans des cornues en fer, jusqu'à ce que toute trace d'acide azotique et d'eau ait disparu. Ces cornues sont maintenues constamment à la chaleur du rouge sombre. L'acide antimonique ainsi préparé est une belle poudre jaune qu'on emploie, avant qu'il soit entièrement refroidi, à la préparation du rouge d'aniline. »

Protosulfure de cuivre ($Cu^2 S$). — Ce corps a été proposé, pour la première fois, par M. Lauth, dans un mémoire traitant des couleurs d'aniline, adressé par cet habile chimiste à la Société industrielle de Mulhouse, pour le concours de 1865.

Voici le procédé industriel suivi par M. Cordillot, un des premiers chimistes qui se soient occupés de la production du noir d'aniline :

« On dissout à froid, dit-il, de la fleur de soufre dans de la soude caustique, on verse le liquide obtenu dans une dissolution de sulfate de cuivre chauffée à 75°, et on recueille sur un filtre le précipité de sulfure de cuivre, qu'on a le soin de laver à l'eau contenant de l'hydrogène sulfuré, pour éviter son oxydation. Le précipité, une fois lavé, est séché rapidement à une température qui ne doit pas s'élever au-dessus de 25° centigrades. »

Autre procédé indiqué par M. Camille Kœchlin (1).

On prépare les deux dissolutions suivantes :

Sulfate de cuivre.

Sulfate de cuivre	10
Eau à 80°	250

Sulfure de sodium.

Fleur de soufre	2
Soude à 38° Baumé	11

Si l'agitation est souvent renouvelée, la dissolution du soufre est complète en 24 heures.

(1) *Sur le noir des alcaloïdes*, par M. Camille Kœchlin, *Moniteur scientifique*, t. 7, 209e liv., 1er sept., 1865, p. 772.

La dissolution sulfureuse est versée dans la solution chaude de sulfate de cuivre. — Le précipité est lavé par décantation, mis à égoutter sur des filtres, jusqu'à consistance qui représente en litres les kilogrammes de sulfate de cuivre.

AGENTS RÉDUCTEURS.

Fer divisé. — *Procédé de MM. J. Dale et G. Bischof, pour la préparation du fer divisé propre à la fabrication de l'aniline et de la naphtylamine.*

Voici la traduction de ce procédé :

« Dans la fabrication de l'aniline et des corps analogues, on fait abondamment usage de fer métallique qu'on emprunte principalement à la tournure de fer et qu'on broie ensuite pour l'amener dans un grand état de division.

« La première opération dans ce mode de fabrication consiste donc à produire du fer dans ce grand état de division. C'est à quoi l'on parvient en soumettant l'oxyde de ce métal à une température capable d'en opérer la réduction, mais sans qu'il y ait fusion du métal. Cette opération peut s'exécuter dans une cornue ou autre appareil. Mais MM. J. Dale et Bischof proposent une autre disposition qui consiste à placer la grille à l'une des extrémités du four, et le carneau à l'extrémité opposée, la porte du travail se trouvant du côté de cette dernière. Une chambre impénétrable à l'air, qui est en communication avec la sole du four, renferme le métal à réduire qu'on peut aussi y brasser. Ce four peut être pourvu d'une porte de charge sur le côté, porte qu'on ferme hermétiquement pendant l'opération.

« Pour fabriquer l'aniline, ou autre corps analogue, on commence par travailler avec le fer ordinaire, et après que celui-ci est oxydé dans l'opération, on le revivifie à l'état métallique pour celles suivantes, ainsi qu'on va l'expliquer.

« Pour produire du fer dans un grand état de division applicable à la fabrication de l'aniline, on prend l'oxyde

de ce métal obtenu dans une opération précédente, on le broie et on le mélange à 20, à 25 pour 100 de menu de houille ou autre matière charbonneuse. Le mélange est alors soumis dans une cornue à l'action de la chaleur, jusqu'à réduction du métal, en ayant bien soin de maintenir la température au-dessous de la fusion du fer. La chaleur rouge paraît être le degré requis, et le travail est terminé en huit à douze heures.

« Le métal finement divisé qu'on obtient ainsi étant très-disposé à s'oxyder de nouveau, quand on l'expose à l'air, il convient d'appliquer un récipient métallique sur la bouche de la cornue dans laquelle on brasse le métal, et qu'on ferme ensuite jusqu'à ce que celui-ci soit refroidi. C'est le fer, dans ce grand état de division, qu'on emploie à la fabrication de l'aniline ou des mêmes corps analogues, de la même manière qu'on se sert actuellement du fer ordinaire, pour cet objet.

« Quand on commence à fabriquer de l'aniline, on fait usage de la tournure et des copeaux de forage, ces matières s'oxydent pendant l'opération et sont, par conséquent, dans un état propre à être converties en métal excessivement divisé, ainsi qu'on l'a expliqué plus haut (1). »

AUTRES CORPS RÉDUCTEURS.

Nous ne dirons rien de l'hydrogène sulfuré, dont la préparation est des plus faciles et se trouve dans tous les traités de chimie.

Quant aux sulfures alcalins, nous rappellerons que le monosulfure de sodium, l'acide sulfureux en dissolution, les sulfites et surtout les hyposulfites et les cyanures, sont fabriqués industriellement dans les usines de produits chimiques.

Pour les sulfhydrates de sulfures, celui qui remplit le mieux le but, comme agent réducteur, est le *sulfhydrate d'ammoniaque.* — On prépare ce sulfure soluble en faisant passer, jusqu'à refus, de l'hydrogène sulfuré lavé dans de l'ammoniaque ordinaire.

(1) *Technologiste,* mars 1864.

De l'ammoniaque bien saturée d'hydrogène sulfuré ne doit pas précipiter la dissolution de sulfate de magnésie.

SULFOCYANURE DE POTASSIUM ($KCy\ S^2$). — Ce réactif se prépare facilement en faisant fondre et en calcinant un mélange de 46 parties de cyanoferrure de potassium, 17 parties de carbonate de potasse et 16 parties de soufre; la masse calcinée est reprise par l'alcool bouillant, qui abandonne, par le refroidissement, une belle cristallisation de *sulfocyanure* de potassium.

Les protosels de fer et d'étain, principalement le sulfate de fer et le protochlorure d'étain (sel d'étain) sont des produits qu'on trouve à bas prix dans les arts.

Le chlore se produit avec une extrême facilité. Voir sa préparation dans tous les livres de chimie.

Nous avons dit quelques mots de l'*eau chlorée* (p. 81).

Le brome et l'iode se trouvent dans le commerce.

AGENTS CHLORURANTS, ETC.

Nous donnerons quelques renseignements sur certains réactifs de cette troisième classe.

CHLORURES DE CARBONE. — Nous n'examinerons que le *perchlorure* ($C^2\ Cl^4$), découvert par M. Regnault.

Procédé de M. Regnault. — On obtient le perchlorure de carbone, par le procédé de M. Regnault, en soumettant le chloroforme ou l'éther méthylique à l'action d'un excès de chlore. Si on emploie le chloroforme, on place ce corps dans une cornue tubulée munie de son récipient, et on fait arriver par la tubulure un courant de chlore lavé et sec dans le liquide. La réaction est facilitée en chauffant légèrement la cornue. — Le produit est distillé à plusieurs reprises dans un courant de chlore jusqu'à ce qu'il ne se produise plus d'acide chlorhydrique. Le liquide, après avoir été agité avec un peu de mercure qui lui enlève du chlore libre, est soumis à la distillation.

Procédé de MM. Vœhler et Kolbe. — Ces chimistes préparent facilement le perchlorure de carbone en faisant passer dans un tube de porcelaine chauffé au rouge et

rempli de fragments de porcelaine, du chlore saturé de vapeurs de sulfure de carbone. Ces vapeurs ne doivent pas être en excès, car elles ne seraient décomposées qu'en partie et viendraient se condenser avec le produit de la réaction, qui est un mélange de chlorure de soufre et de perchlorure de carbone ; ce mélange est condensé dans un récipient entouré de glace, et communiquant avec le tube de porcelaine. On le laisse en contact pendant longtemps avec une dissolution concentrée de potasse caustique ou avec du lait de chaux, qui décomposent le chlorure de soufre sans altérer le perchlorure de carbone. — Une distillation sépare ce dernier composé de tous les corps étrangers qu'il pourrait contenir.

D'après quelques chimistes la préparation du perchlorure de carbone est moins délétère que celle du bichlorure d'étain fumant.

Son prix de revient, fabriqué en grand, ne dépasse pas, d'après MM. Monnet et Dury (1), 15 à 18 fr.

Bibromure d'étain ($Sn\,Br^2$). — Ce corps s'obtient en faisant réagir le brome sur de la limaille d'étain. — L'attaque se fait avec un vif dégagement de lumière. — Le bibromure d'étain qui se forme est solide, incolore, très-fusible, volatil et soluble dans l'eau.

Le *bibromure de mercure* se prépare en dissolvant le protobromure dans de l'eau bromée. Il forme des aiguilles blanches, volatiles, solubles dans l'eau, l'éther et l'alcool. (Le protobromure s'obtient en précipitant un sel de protoxyde de mercure par un bromure alcalin).

Iodure de phosphore. — Ce corps se prépare, d'après M. Corenwinder, en dissolvant dans le sulfure de carbone un mélange de phosphore et d'iode dans le rapport de 1 de phosphore pour 2 ou 3 équivalents d'iode, suivant qu'on veut obtenir le protoiodure ($Ph\,I^2$) ou le biiodure ($Ph\,I^3$). La dissolution refroidie jusqu'à 0°, laisse déposer l'iodure cristallisé, qu'on débarrasse du sulfure de car-

(1) Société industrielle de Mulhouse, séance du 26 décembre 1860, Bulletin de janvier 1861.

bone qui l'imprègne par une dessiccation ménagée.— Cette préparation exige les plus grandes précautions.

Bi-iodure d'étain. — S'obtient en dissolvant de l'acide stannique hydraté, dans de l'acide iodhydrique. — Ce corps, à l'état cristallisé, est décomposable par l'eau en acide stannique et en acide iodhydrique.

Chlorures d'iode. — Le *protochlorure* se prépare en distillant (dans une cornue de verre, avec allonge et récipient) un mélange de 1 partie d'iode et de 4 parties de chlorate de potasse. On chauffe légèrement pour faciliter la réaction ; il se forme du perchlorate et de l'iodate de potasse qui restent dans la cornue. Le protochlorure qui se produit pendant la réaction, distille et vient se condenser dans le récipient.

Le *perchlorure* s'obtient en faisant passer un grand excès de chlore dans de l'eau tenant de l'iode en suspension. — On ajoute ensuite de l'acide sulfurique à la dissolution pour précipiter le perchlorure d'iode.

Bifluorure d'étain. — Se prépare en dissolvant le bioxyde d'étain dans l'acide fluorhydrique. — C'est un corps incristallisable qui se coagule comme l'albumine quand on chauffe sa dissolution.

Tous les *agents de double décomposition,* sauf le perchlorure de phosphore, sont des produits commerciaux.

Il en est de même des réactifs des deux dernières séries.

A ces courtes descriptions de procédés de préparation des principaux réactifs non usuels servant à modifier les substances organiques, nous ajouterons quelques procédés pratiques proposés pour préparer certains réactifs employés dans la fabrication des couleurs d'aniline, entre autres l'aldéhyde, l'essence de térébenthine bromée, l'acide phtalique et l'acide benzoïque.

PRÉPARATION DE L'ALDÉHYDE POUR LA FABRICATION DU VERT D'ANILINE.

On prend 350 parties d'acide sulfurique auxquels on mélange 150 parties d'eau, et à peu près 320 parties d'alcool du commerce à 90° cent.

Ce mélange est introduit dans un vase en verre ou en terre armé, dans le bas, d'un robinet, d'où on le laisse écouler lentement dans un vase en verre. — Ce dernier est pourvu d'une ouverture pour y introduire un entonnoir en verre et contient environ 300 parties de bichromate de potasse en petits morceaux, et 150 parties d'eau. Ce vase est chauffé au bain-marie, au bain de sable ou à feu nu, et les matières qui se dégagent sont reçues dans un réfrigérant renfermant de l'eau et un serpentin.

L'aldéhyde ainsi préparé est rectifié 2 fois dans une cornue à robinet en verre ou en terre, et les produits reçus de même dans un réfrigérant (1).

Iodure d'amyle. — Ce composé est obtenu au moyen de l'huile de fusel (huile de vin, de pomme de terre, alcool amylique) rectifiée, sur laquelle on fait réagir de l'iode et du phosphore.

A cet effet, on fait dissoudre par petites portions 4 parties d'iode dans 7 parties d'alcool amylique, et avant chaque nouvelle addition d'iode, on introduit dans le liquide un morceau de phosphore, jusqu'à ce que la liqueur soit presqu'entièrement décolorée.

Le produit ainsi obtenu possède une consistance huileuse et exhale à l'air d'abondantes vapeurs d'acide iodhydrique.

On le distille en mettant de côté les premières portions. L'iodure d'amyle passe entre 120 et 160°. On le lave avec un peu d'eau pour enlever de l'acide iodhydrique qu'il contient encore; on le dessèche sur du chlorure de calcium fondu, et on le rectifie de nouveau. Le produit qui distille à 146° est l'iodure amylique le plus pur. C'est le composé ainsi obtenu qu'on fait réagir sur la chinoline pour la production de la *cyanine*.

(1) Extrait du *Technologiste*, avril 1865.

Préparation de l'essence de térébenthine bromée, pour le violet d'aniline.

Procédé de M. W.-H. Perkin (1).

On prépare ce réactif en prenant un matras de 2 litres qu'on remplit à moitié d'eau ; on y verse du brome jusqu'à ce que le fond en soit couvert sur une épaisseur de 12 à 13 millimètres. Puis, sur la surface de l'eau, on verse une couche de 8 mill. d'épaisseur d'essence de térébenthine, on agite le matras d'abord avec précaution pour éviter une action trop violente. Quand toute l'essence a été absorbée, on verse une autre couche et on procède comme auparavant, en continuant ainsi jusqu'à ce que tout le brome soit combiné, ce qu'on aperçoit en ce qu'il cesse de colorer l'eau. L'essence bromée tombe au fond du matras ; on décante l'eau, on lave pour débarrasser de l'acide, d'abord avec une solution faible de potasse, puis avec l'eau.

On peut aussi préparer l'essence bromée en la versant dans du brome jusqu'à cessation de toute action, puis lavant à la potasse et l'eau comme ci-dessus.

Préparation de l'acide benzoïque, par l'acide phtalique dérivé de la naphtaline.

Procédé de MM. P. et E. Depouilly frères (2).

L'acide benzoïque a été jusqu'à ce jour un produit naturel, qu'on pouvait extraire soit du benjoin, soit de l'urine des herbivores, principalement de l'urine de vache.

Le procédé de MM. Depouilly frères, exploité par la maison J. Casthelaz, est basé sur la transformation de l'acide phtalique en acide benzoïque.

Le dédoublement de l'acide phtalique en acide carbonique et en acide benzoïque avait été prévu par Gerhardt,

(1) Le *Technologiste*, novembre 1865.

(2) Le procédé de MM. Depouilly frères a été communiqué à la Société industrielle, en février-mars 1865, du Bulletin de laquelle nous l'extrayons.

quand il a placé l'acide phtalique et la naphtaline dans la série benzoïque; il considérait que cet acide était à l'acide benzoïque ce que l'acide oxalique est à l'acide formique.

M. Berthelot, dans sa *Chimie organique fondée sur la synthèse*, t. 1, p. 348, à propos du dédoublement de l'acide phtalique en acide carbonique et en benzine, s'exprime ainsi dans une note : « Si l'on réussit à arrêter la décomposition à moitié chemin, on obtiendrait sans doute l'acide benzoïque. »

Depuis, M. Dussart a essayé d'opérer ce dédoublement et n'a pas réussi; mais en distillant un mélange de phtalate de soude, d'oxalate et de chaux, il a obtenu entre autres de petites quantités d'hydrure de benzoïle.

MM. Depouilly préparent l'acide phtalique au moyen de la naphtaline et la transforment en sel de chaux.

Un équivalent de phtalate neutre de chaux (phtalate bicalcique) est mélangé à un équivalent de chaux hydratée et maintenu pendant quelques heures à une température de 330° à 350°. Ce sel se trouve entièrement transformé en benzoate et carbonate de chaux, d'après l'équation suivante :

$$\underbrace{C^{16}H^{4}CaO^{8}}_{\text{Phtalate bicalcique.}} + CaO,HO = \underbrace{C^{14}H^{5}CaO^{4}}_{\text{Benzoate monobasique.}} + CO^{2},CaO$$

Le benzoate de chaux est extrait par l'eau; les liqueurs concentrées sont précipitées par un acide pour obtenir l'acide benzoïque.

Les acides benzoïque et phtalique, aujourd'hui seulement des produits artificiels, deviennent ainsi des produits industriels dont la maison J. Casthelaz a monté la fabrication sur une grande échelle, dans son usine d'Aubervilliers.

La plus récente application de l'acide benzoïque et la plus importante jusqu'à ce jour, est la fabrication du bleu d'aniline.

La propriété que possède l'acide benzoïque de former des sous-sels d'alumine, de fer, etc., en fait un bon pré-

cipitant pour les matières colorantes. On peut donc trouver là un nouveau mode pour fixer ces dernières sur tissus, surtout celles très-solubles, telles que les couleurs d'aniline; les sous-benzoates doivent, pour la même raison, former de bons mordants.

L'acide phtalique, acide bibasique, forme avec toutes les bases des sels neutres, des sels acides et des sels doubles; son type parmi les sels commerciaux serait l'acide oxalique. Il est plus fixe, moins décomposable par la chaleur ou l'acide sulfurique; il a sur l'acide oxalique le grand avantage d'être un acide beaucoup moins énergique, attaquant moins les métaux, etc.

Combinaison du chlorure de zinc avec l'aniline, et son emploi dans la fabrication des couleurs d'aniline.

Procédé de M. H. Vohl (1), *de Cologne.*

« On sait, dit M. Vohl, que l'aniline et la chloraniline se combinent avec divers chlorures métalliques, dont toutefois la nature est encore peu connue. MM. Hoffmann, Gerhardt, H. Müller et Raewsky ont préparé et analysé les composés de ces bases avec les chlorides et les chlorures de mercure, d'or et de palladium.

« Comme le chlorure zincique a également une grande disposition à se combiner avec les bases organiques (par exemple avec la créatine et la créatinine), j'ai préparé et examiné les combinaisons de ce chlorure.

Chlorure zincique d'aniline ou *chlorozincate d'aniline.* — « Quand on ajoute de l'aniline à une solution concentrée dans l'eau et neutre de chlorure de zinc, la liqueur toute entière se transforme en une bouillie de cristaux qui, débarrassés des eaux-mères par la pression, se dissolvent également dans l'alcool et se séparent de cette solution en refroidissant en belles aiguilles blanches d'un grand éclat. Ce sel est anhydre et est décomposé par l'eau froide, plus aisément que par l'eau bouillante, en abandonnant de l'aniline. — Bouilli avec de l'eau

(1) Le *Technologiste*, juin 1865.

dans une cornue, on obtient presque toute l'aniline comme produit distillé, et il reste un composé très-peu soluble de zinc sous la forme d'une poudre blanche. En même temps le chlorure de zinc se dissout.

Chauffé légèrement, ce sel décrépite, puis il fond et enfin se décompose en dégageant de l'aniline et abandonnant du chlorure de zinc presque pur. Ce composé se dissout aisément dans l'acide chlorhydrique et donne, quand on l'évapore à 100° C, un nouveau sel, le chlorhydrate zincique d'aniline. Les alcalis caustiques, aussi bien que les carbonates alcalins, décomposent le chlorure zincique d'aniline, et il se dépose de l'aniline. L'analyse a donné sur 100 parties en poids :

	Analyse.	Calcul.
Chlore.	22.027	22.036
Zinc.	20.229	20.236
Aniline.	57.701	57.728
	99.957	100.000

Composition centésimale qui conduit à la formule Zn Cl + C^{12} H^7 Az.

Chlorhydrate de chlorure zincique d'aniline. — Si on fait dissoudre le chlorure zincique d'aniline dans l'acide chlorhydrique étendu, qu'on évapore à siccité au bain-marie, qu'on reprenne le résidu par l'eau et abandonne la solution à une évaporation spontanée, on obtient le composé en gros prismes ou en tables incolores qui ne tardent pas à changer au contact de l'air et à prendre une coloration en bleu-violet. Ce sel se dissout aisément dans l'alcool, et il est précipité de sa solution dans l'eau par l'acide chlorhydrique concentré. Il renferme de l'eau de cristallisation qui se dégage quand on le chauffe jusqu'à 105° C. — Chauffé plus fortement, il fond en dégageant des vapeurs de chlorhydrate d'aniline, et il reste du chlorure de zinc qui prend une coloration magnifique en violet-bleu. L'eau de cristallisation est de 4.201 à 4.334 pour 100.

100 parties en poids du sel anhydre ont donné :

Chlore	35.301
Zinc	16.379
Aniline	47.993
Perte.	0.127
	100.000

Le sel anhydre a donc pour formule $(ZnCl + C^{12}H^{7}Az)$, Cl H qui suppose la composition centésimale suivante :

Chlore	35.425
Zinc	16.497
Aniline	48.075
	100.000

Le sel hydraté a donné sur 100 parties :

	Analyse.	Calcul.
Chlore.	34.593 à 34.321	34.382
Zinc.	» »	15.755
Aniline. . . .	» »	45 518
Eau	4.334 à 4 201	4.345
		100.000

De façon que la formule de ce sel hydraté serait Zn Cl + $C^{12}H^{7}$ Az + Ho.

Préparation directe du chlorure zincique d'aniline avec le nitrobenzole. — Pour préparer cette combinaison de chlorure de zinc directement avec le nitrobenzole on a recours à la méthode que voici ; on prend

12.3 parties en poids de nitrobenzole ;
20.0 — — de zinc granulé ;
75.0 — — d'acide chlorhydrique du poids spécifique de 1.17.

Et la quantité d'alcool à 90° centés. nécessaire pour dissoudre le nitrobenzole ; on introduit dans un matras ou une cornue, le mélange est chauffé avec dégagement d'hydrogène ; on conduit les vapeurs dans un refrigérant, de manière que ces vapeurs condensées retournent dans le matras, et lorsque l'action s'est calmée, on chauffe

au bain-marie à 100°, jusqu'à ce que tout le zinc soit dissous et que le dégagement d'hydrogène ait cessé. Alors, on ajoute avec précaution 14.5 parties en poids de carbonate de soude cristallisé, et après avoir versé encore 4 parties en poids d'alcool à 90°, on porte à l'ébullition et on filtre. Par le refroidissement le chlorure zincique d'aniline cristallise, on filtre et on soumet à la pression. Pour le purifier complétement, on le dissout dans l'alcool à 90° et on l'abandonne à la cristallisation. — 12,3 parties en poids d'aniline devraient fournir 16 parties de chlorure zincique de cette base; j'ai obtenu 15.2 parties, beau produit certainement.

Préparation directe du chlorhydrate de chlorure zincique d'aniline avec le nitrobenzole. — La préparation de ce composé ne diffère de celle du précédent, qu'en ce qu'après que la réaction est terminée, on ajoute un excès d'acide chlorhydrique; on distille ensuite l'alcool et on évapore à siccité au bain-marie. Bien entendu qu'on supprime l'addition du carbonate de soude. On peut employer à la préparation des couleurs la masse sèche de sel. On le purifie par des cristallisations successives au sein de l'alcool ou de l'eau. Les eaux-mères de la préparation du chlorure zincique d'aniline peuvent aussi servir à la préparation de ce sel. (*Voir aux couleurs rouges, le procédé de fabrication du rouge d'aniline par le chlorure zincique d'aniline.*)

LIVRE TROISIÈME.

Action de la chaleur sur les matières organiques. — Distillation des goudrons. — Extraction des benzines commerciales, — leur séparation. — Caractères des hydrocarbures à l'état de pureté. — Essai des benzines commerciales.

CHAPITRE I.

PREMIÈRE PARTIE.

ACTION DE LA CHALEUR SUR LES MATIÈRES ORGANIQUES.

Généralités. — En thèse générale, toutes les matières organiques sont décomposées sous l'influence d'une température suffisamment élevée.

Mais chauffe-t-on avec précaution ces matières, on observe, suivant la nature de la substance, trois ordres de phénomènes :

1° Ou elles distillent sans altération, comme l'alcool, l'éther, l'esprit de bois, l'acide acétique, la benzine, la nitrobenzine, l'aniline, l'acide benzoïque, etc., etc.;

2° Ou bien, une partie de la matière organique se volatilise, tandis que l'autre se décompose; tels sont l'acide oxalique, l'indigotine, etc.;

3° Ou bien enfin, elles s'altèrent complétement ; tels sont les corps neutres, comme l'amidon, la gomme, le sucre, les résines, etc.

Les corps organiques de la première série s'extraient par la *distillation*, en exposant la substance qui les contient, dans des appareils, dits *cornues*, en verre, en terre cuite ou en métal, à une température supérieure de quelques degrés à leur point d'ébullition.

Les corps de la deuxième série sont isolés en opérant leur distillation à une température inférieure à leur point d'ébullition, soit en les chauffant en présence d'un gaz ou de la vapeur d'eau, soit en les distillant dans le vide.

Quant à l'action que la chaleur exerce sur les substances de la troisième série, nous ferons connaître les observations générales qui ont été faites, réservant de traiter dans un chapitre à part, ce qu'on appelle la *distillation sèche*.

Il est admis d'une manière générale qu'une substance organique est d'autant plus volatile qu'elle est plus oxygénée : ainsi les acides organiques qui, à l'état anhydre, contiennent 3 ou 5 équivalents d'oxygène sont généralement volatils. — Les acides qui contiennent une plus grande quantité d'oxygène, ainsi que d'autres composés neutres très-oxygénés, tels que le sucre, l'amidon, etc., se décomposent par l'action de la chaleur.

Les substances qui, outre de l'oxygène contiennent encore de l'azote, sont plus difficilement décomposables par la chaleur.

L'élévation du poids atomique influe naturellement sur la volatilité des corps; qu'on prenne, par exemple, dit Gerhardt, « une série de composés homologues contenant le même nombre d'équivalents d'oxygène, le moins volatil sera celui dont le poids atomique est le plus élevé. »

On a donné le nom générique de *corps pyrogénés* aux substances qui résultent de l'action du feu sur les matières organiques.

En examinant la manière dont les acides organiques se comportent sous l'influence de la chaleur, M. Pelouze a reconnu l'existence d'un rapport très-simple entre la composition des *acides pyrogénés* résultant de l'action du feu, et la composition des acides qui y donnent naissance. — La loi de formation des acides pyrogénés, s'exprime de la manière suivante :

Lorsqu'on distille un acide organique au bain d'huile, il se forme un acide pyrogéné qui diffère de l'acide primitif par de l'eau et de l'acide carbonique, ou par l'un ou l'autre

de ces deux corps; on constate, pendant cette distillation, un dégagement de vapeur d'eau et d'acide carbonique pur.

De son côté, M. Frémy a pu régulariser la distillation de certains corps neutres en les chauffant avec des bases, telles que la chaux ou la baryte qui fixent l'acide carbonique et l'eau. C'est ainsi que le sucre et la gomme, qui donnent, quand on les distille seuls, des produits goudronneux très complexes, produisent, au contraire, des corps pyrogénés présentant une composition simple, quand on les distille avec de la chaux.

D'après les expériences de Gay-Lussac et Larivière, les substances organiques qui se volatilisent sans altération, sont décomposées par la chaleur, lorsqu'on les réduit en vapeurs et qu'on les fait passer à travers un tube de porcelaine chauffé au rouge. Ces chimistes ont ainsi obtenu des carbures d'hydrogène très-volatils, en faisant passer des vapeurs de diverses essences pures dans des tubes de porcelaine fortement chauffés.

D'après F. d'Arcet, on désoxygène certains corps organiques en faisant passer leur vapeur sur du fer chauffé au rouge.

Enfin, il a été démontré que certains corps organiques éprouvent, lorsqu'on les chauffe, des modifications isomériques. Ainsi on a constaté que les carbures d'hydrogène liquides se changeaient en carbures d'hydrogène gazeux, lorsqu'ils traversaient des cylindres métalliques chauffés au rouge. La benzoïne, d'après Liebig, se transforme en un composé isomérique, l'huile d'amandes amères, lorsqu'on fait passer ses vapeurs à travers un tube de porcelaine chauffé au rouge naissant.

DEUXIÈME PARTIE.

DE LA DISTILLATION SÈCHE DES MATIÈRES ORGANIQUES ET PARTICULIÈREMENT DES COMBUSTIBLES.

Lorsqu'on chauffe des matières organiques, soit végétales, soit animales, jusqu'à un certain point, leurs éléments se combinent dans d'autres proportions qui va-

rient en raison de la température. — Si ces matières organiques sont chauffées à l'abri du contact de l'air, il se forme un grand nombre de corps volatils *qui distillent* et laissent du charbon; si, au contraire, on opère à l'air libre, ces corps volatils s'enflamment et brûlent, et il reste un charbon qui brûle également, dans des circonstances favorables, et laisse les substances minérales non volatiles que renfermait la matière organique, et qui constituent ce qu'on appelle *les cendres*.

On a donné le nom de *distillation sèche* à l'opération qui consiste à chauffer, à l'abri du contact de l'air, dans des vases distillatoires quelconques, des matières solides, presque entièrement privées d'eau hygrométrique, jusqu'à ce qu'elles ne dégagent plus de corps volatils. « Pendant cette opération, dit Berzélius (1), il se dégage d'abord de l'eau qui se condense dans le récipient. Ensuite une fumée blanche commence à remplir les vases, il se dégage une grande quantité d'air, pour lequel on doit ménager une issue, et avec lequel une partie de la fumée s'échappe sans se condenser. Pendant ce temps, on voit se déposer une huile très-fluide, incolore ou légèrement jaunâtre, qui alterne avec une liqueur incolore, provenant de la condensation de la vapeur aqueuse. L'eau condensée devient graduellement jaunâtre, puis brune, et l'huile se colore également peu à peu; elle devient d'abord brune, puis noire, et, à mesure qu'elle se colore ainsi, elle prend plus de consistance, et les dernières portions d'huile qui passent se figent dans le col de la cornue comme de la poix. Dès que la masse, qui reste dans la cornue, est arrivée à la chaleur rouge, toute altération cesse, et le récipient, qui avait été entretenu à une température élevée par les liquides qui s'y condensaient, se refroidit peu à peu. » — On trouve ensuite, dans la cornue, du charbon.

Les changements dont il vient d'être question sont fondés sur ce que, par l'action d'une température élevée, les éléments de la matière organique tendent à former des

(1) Traité de Chimie, par J.-J. Berzelius, 1832.

combinaisons qui affectent la forme gazeuse à cette température. C'est pour cela que des substances organiques volatiles ne sont pas décomposées par la chaleur (nécessaire à la volatilisation, bien entendu), parce qu'elles remplissent cette condition sans subir aucun changement.

Quand on décompose un corps par la distillation sèche, la température s'élève graduellement, les corps les plus volatils prennent naissance les premiers, les corps moins volatils les derniers. Au début de l'opération, et lorsque la température n'est pas encore très-élevée, il se dégage de l'acide carbonique, qui est à peu près remplacé par de l'oxyde de carbone. De l'eau prend également naissance par la combinaison de l'hydrogène et de l'oxygène de la matière organique; mais à mesure que la température s'élève, l'affinité croissante du charbon empêche ces corps de s'unir; l'oxygène se combine alors avec le carbone, pour former de l'oxyde de carbone, et l'hydrogène entre également en combinaison avec ce même carbone pour donner naissance à différentes espèces de *carbures d'hydrogène*, gazeux, liquides ou solides. En même temps il se forme d'autres corps, entre autres plusieurs acides volatils, fixes, gras ou pyrogénés, et principalement de l'acide acétique.

Tous ces produits, composés de carbone, d'hydrogène et d'oxygène, prennent naissance pendant la première moitié de la distillation. Pendant la seconde moitié, l'affinité du carbone pour l'oxygène est tellement prépondérante qu'on n'obtient, pour ainsi dire, que des combinaisons binaires.

Si les matières organiques végétales, ou d'origine végétale et animale, soumises à la distillation sèche, renferment toutes formées des substances volatiles, celles-ci se mêlent avec les produits de la distillation, sans subir de décomposition : c'est ainsi qu'on trouve les acides benzoïque et succinique dans les produits de la distillation de certaines résines.

Lorsqu'une matière organique végétale ou d'origine végétale renferme de l'azote, outre le carbone, l'oxygène et l'hydrogène, cet azote, par l'action de la chaleur, se

combine à l'hydrogène pour donner naissance à du gaz ammoniac, lequel, en présence de l'acide carbonique et de l'eau, donne naissance à du carbonate d'ammoniaque qui se retrouve dans les produits aqueux de la distillation. Tel est le cas qui se présente dans la distillation sèche des houilles, tourbes, lignites, etc.

D'autres fois, une partie de l'azote se combine au carbone pour former du cyanogène qui, pour une partie, sous forme de cyanures, reste dans la cornue combiné aux alcalis fixes, et pour l'autre se retrouve dans les produits aqueux à l'état de cyanhydrate d'ammoniaque.

Quand les matières organiques renferment du soufre, il y a alors production d'hydrogène sulfuré qui, se combinant à l'ammoniaque et au cyanogène, donne naissance à du sulfhydrate, et du sulfocyanhydrate d'ammoniaque qu'on retrouve dans les produits aqueux de la distillation.

Lorsque les matières organiques végétales renferment peu d'azote, ou une certaine quantité de principes albuminoïdes, elles donnent à la distillation sèche, de l'acétate d'ammoniaque très-acide; tandis que les principes albumineux d'origine végétale très-riches en azote, fournissent une liqueur alcaline et donnent tout-à-fait les mêmes produits que les corps d'origine animale.

D'après ce que nous venons de dire, on voit donc que la composition primitive de la matière organique soumise à la distillation sèche, influe considérablement sur la nature et la composition des produits de cette distillation. Dans celles qui, comme le bois, sont riches en oxygène et pauvres en azote, les produits distillés renferment beaucoup d'acide acétique et peu d'ammoniaque, et ont par suite une réaction acide; au contraire, les matières peu oxygénées et assez riches en azote, comme la houille et les matières animales, donnent naissance à beaucoup de composés azotés, ammoniacaux et cyanurés, et les produits de la distillation ont une réaction alcaline.

On donne le nom de Goudron à l'ensemble des matières huileuses, empyreumatiques, épaisses, souillées par du

charbon entraîné mécaniquement, peu solubles dans l'eau, qui se condensent dans presque toutes les opérations de distillation sèche et de décompositions ignées. Il s'en produit souvent des quantités considérables dans les opérations industrielles reposant sur la distillation sèche faite sur une grande échelle, du bois, de la houille, des schistes houillers et bitumineux, de boghead, de l'asphalte, de la tourbe, de la résine, des huiles et des matières animales.

Ces préliminaires étaient indispensables à connaître pour montrer d'une manière générale les phénomènes qui se passent dans la distillation sèche des matières organiques végétales ou animales, et faire voir que cette opération est une des plus intéressantes de la chimie, à cause de la grande variété de produits qui y prennent naissance.

Passons maintenant en revue les matières premières principales qui sont soumises industriellement, sur une grande échelle, à la distillation sèche, et les produits chimiques les mieux connus qui sont le résultat de cette opération.

Voici, sous forme de tableaux, d'après un excellent travail de M. Parisel (1), les corps qui résultent de la distillation des combustibles minéraux, du bois et des matières animales ou azotées, ainsi que les produits retirés des goudrons par distillation et rectification de ces derniers.

(1) Moniteur des Sciences médicales et pharmaceutiques, 1860. vol. II.

I. DISTILLATION DES COMBUSTIBLES MINÉRAUX.

Houille, Schistes bitumineux, Boghead, Tourbe, Résine, etc.

PRODUITS SOLIDES.	PRODUITS LIQUIDES. et en solution aqueuse		PRODUITS GAZEUX.	
Coke.	GOUDRON.	Acétate d'ammoniaque.	Hydrogène.	Hydrogène sulfuré.
Charbons denses des cornues.	Eau.	Sulfhydrate id.	Hydrogène protocarboné.	Acide hydrogénique?
	Ammoniaque.	Carbonate id.	Hydrogène bicarboné.	Sulfure de carbone.
		Cyanhydrate id.	Oxyde de carbone.	
		Sulfocyanure ammonique.	Acide carbonique.	

PRINCIPAUX CORPS RETIRÉS PAR DISTILLATION ET RECTIFICATION DU GOUDRON OU COALTAR PRODUITS PAR DES COMBUSTIBLES MINÉRAUX.

PRODUITS SOLIDES.	PRODUITS LIQUIDES ET EN DISSOLUTION AQUEUSE			PRODUITS GAZEUX.
	Acides.	Neutres.	Basiques.	
Carbone.	Acide rosolique.	Eau.	Ammoniaque	Hydrogène.
Naphtaline.	— brunolique.	Essence de goudron.	Méthylamine.	Hydrogène protocarboné.
Paranaphtaline ou Anthracène.	— phénique ou *phénol*.	Huile légère de goudron.	Ethylamine.	— bicarboné.
Paraffine.	— acétique.	— lourde de goudron.	*Aniline* ou kyanol.	Hydrocarbures divers.
Chrysène.	— butyrique.	*Benzol* ou *benzine*.	Quinoléine ou leukol.	Oxyde de carbone.
Pyrène.		*Toluol* ou *toluène*.	Picoline.	Sulfure de carbone.
		Cumol ou *cumène*.	Toluidine.	Acide carbonique.
		Cymol ou *cymène*.	Lutidine.	— sulfhydrique.
		Propyl.	Cumidine.	— hydrocyanique.
		Butyl.	Pyrrhol.	
		Amyl.	Pétinine.	
		Caproyl.		
		Hexylène.		
		Heptylène, etc.		

Examinons maintenant les corps qui résultent de la distillation du bois en vase clos.

Si le bois, dont la composition élémentaire, ainsi que nous l'avons vu dans le premier chapitre, peut être représentée, pour la majeure partie, par du carbone et les éléments de l'eau, accompagnés seulement d'une très-petite quantité de substances plus carbonées, plus oxygénées et un peu azotées, était chauffé avec beaucoup de lenteur en vase clos, et en portant progressivement la chaleur, d'abord à 100 degrés, puis à 200 degrés, enfin à 300° et 400°, etc., il se dégagerait au commencement de l'eau presque pure, puis de l'acide acétique impur assez concentré (acide pyroligneux brut), mélangé d'acétone et d'acétate de méthylène (éther de l'alcool de bois); il resterait le maximum de charbon pour résidu, et il se produirait le moins de goudron et de gaz possible, et ces derniers seraient principalement formés d'acide carbonique et d'hydrogène carboné.

« Mais, dans la pratique, dit M. E. Kopp (1), les choses ne se passent pas de cette manière : le bois est distillé dans des cylindres en fer, chauffés à l'extérieur, de manière que la chaleur ne peut pénétrer que graduellement de la circonférence à l'intérieur. Que se passe-t-il alors ? Les couches de bois les plus voisines des parois sont les premières à subir la décomposition par la chaleur, elles perdent de l'eau d'abord, fournissent ensuite de l'acide acétique ou pyroligneux et de l'esprit de bois, en même temps qu'il se dégage de l'acide carbonique et un peu d'hydrogène carboné, et se transforment en charbon, qui bientôt atteint la température rouge des parois.

« Les couches intérieures du bois, venant à s'échauffer à leur tour, subissent une décomposition semblable ; mais les produits, en se dégageant, se trouvent en contact avec les couches extérieures, déjà dans un état de décomposition bien plus avancé et à une température

(1) *Sur la préparation des matières colorantes artificielles, avec les produits retirés du goudron de houille*, par M. E. Kopp, Moniteur scientifique, t. II, 86e livraison.

bien plus élevée; de nouvelles réactions ont lieu et de nouveaux produits prennent naissance. Ainsi la vapeur d'eau, en contact avec le charbon rouge, est décomposée, donnant naissance à de l'acide carbonique et à de l'hydrogène; une partie de l'acide carbonique, sous l'influence du charbon rouge, se transforme en oxyde de carbone; une partie de l'hydrogène naissant se combine à du carbone pour constituer des carbures d'hydrogène divers; une certaine proportion d'acide pyroligneux ou acétique se décompose sous l'influence de la haute température en acétone et en acide carbonique; une autre partie d'acide acétique réagit sur l'esprit de bois pour donner naissance à de l'acétate méthylique; une fraction de l'acétone et de l'esprit de bois se décompose à son tour, produisant des matières goudronneuses, de la pyroxanthrine, de l'acide oxyphénique, de la dumasine, etc. A cela vient s'ajouter l'influence d'une certaine proportion de matières azotées, et l'on comprend que tous ces composés, se formant successivement, dans les circonstances les plus favorables pour réagir les uns sur les autres, puisqu'ils sont tous à l'état naissant et qu'ils se trouvent soumis à une température de plus en plus élevée à mesure que l'opération avance, peuvent, en définitive, donner naissance à une grande variété de composés très-divers, qui se dégagent soit à l'état de gaz permanent, soit à l'état de vapeurs condensables et laissant du charbon fixe pour résidu. »

Le tableau suivant donne la liste des produits solides, liquides et gazeux qui proviennent de la distillation du bois et du goudron de bois.

II. PRODUITS DE LA DISTILLATION DU BOIS.

PRODUITS SOLIDES.	PRODUITS LIQUIDES ET EN DISSOLUTION AQUEUSE.		PRODUITS GAZEUX.
Charbon de bois.	Eau. Acide acétique ou pyroligneux. Acétone. Alcool ou esprit de bois. Acétate méthylique. Pyroxanthrine.	Acide oxyphénique. Créosote. Pyrrétynes. Pyrélaïne. *Goudron.*	Hydrogène. — protocarboné. — bicarboné. Acide carbonique. Oxyde de carbone.
PRODUITS DE LA DISTILLATION DU GOUDRON DE BOIS.			
Charbon léger. Paraffine. Pyréline ou résine empyreumatique acide. Naphtaline. Cédrirète. Pyrène. Chrysène.	Acide pyroligneux. — oxyphénique. Acétone. Acétate méthylique. Esprit de bois. Benzine. Lignone. Xylite. Mésite.	Créosote. Cumène. Eupione. Kapnomor. Picamor. Pittacal. Pyroxanthrine.	Formène. Hydrure de méthylène. Tétrylène. Toluène.

Le troisième tableau suivant donne la liste des produits qu'on obtient en soumettant à la distillation sèche les matières animales ou azotées, ainsi que le goudron provenant de cette distillation, faisant remarquer que ce goudron, contrairement aux précédents, renferme toute une série de bases qui lui donnent un caractère alcalin.

III. PRODUITS DE LA DISTILLATION SÈCHE DES MATIÈRES ANIMALES OU AZOTÉES.

PRODUITS SOLIDES	PRODUITS LIQUIDES ET EN DISSOLUTION AQUEUSE.		PRODUITS GAZEUX.
Charbon azoté.	Eau.	Huile animale de Dippel.	Hydrogène protocarboné.
Noir animal.	Ammoniaque.	Ethylamine.	— bicarboné.
	Carbonate d'ammoniaque.	Méthylamine.	— sulfuré.
	Cyanhydrate id.	Tréthylamine.	Acide hydrocyanique.
	Sulfhydrate id.	Propylamine.	— carbonique.
	Pyrrol.	Aniline.	Oxyde de carbone.
	Benzine.	Picoline.	Sulfure de carbone.
	Hydrocarbures liquides.	Lutidine.	
		Pyridine.	
		Pétinine.	

On donne le nom d'*huile de corne de cerf* ou *d'huile animale de Dippel,* au produit huileux brut obtenu par la distillation sèche des matières animales, telles que la corne, les os, le sang, etc. — Ce produit huileux, soumis à la rectification, donne tous les produits indiqués ci-dessus. — Une fois rectifiée, si on traite l'huile de Dippel par les acides, une partie se dissout et contient les alcalis volatils de la 3e colonne, plus le pyrrol ; l'autre, restant insoluble dans les acides, renferme la benzine et les autres hydrocarbures.

Des tableaux qui précèdent, il ressort que les goudrons, suivant leur provenance, sont acides ou alcalins.

Le goudron de bois, et en général les goudrons provenant de la distillation sèche des matières végétales, sont caractérisés par leur acidité, due principalement à la présence d'une quantité notable et exploitable d'acide acétique ou pyroligneux.

Le goudron provenant de la distillation sèche des matières animales renferme, au contraire, toute une série de bases qui lui donnent un caractère éminemment alcalin et qui pourraient être exploitables.

Les goudrons extraits des combustibles minéraux sont riches en carbures d'hydrogène et en ces mêmes produits basiques qui caractérisent les goudrons de matières animales.

Occupons-nous maintenant de la distillation proprement dite des goudrons, et particulièrement du goudron de houille, pour arriver ensuite à l'extraction et à la séparation des divers carbures d'hydrogène liquides qui, sous le nom générique de *benzines*, sont la base de la fabrication des *anilines*, d'où dérivent les couleurs dont nous avons entrepris l'histoire dans cet ouvrage.

Ce sera le sujet du chapitre suivant.

CHAPITRE II.

DISTILLATION DES GOUDRONS. — RECTIFICATION DES HUILES.

1° Distillation des Goudrons.

Dans la fabrication du gaz, on emploie soit de la houille pure, soit le schiste bitumineux, et particulièrement le boghead, soit un mélange en proportions variables de houilles de diverses provenances et de boghead.

A Paris, on distille les houilles de Mons, d'Anzin, de Denain et de Commentry; dans les usines à gaz de province, on emploie de préférence soit le boghead pur, soit son mélange avec diverses houilles.

En Angleterre, on fait usage du boghead et des houilles de Newcastle, du Staffordshire, du Lancashire, ainsi que de celle connue sous le nom de *cannel-coal*.

Le *boghead* distillé très-lentement et à une chaleur très-ménagée, est le combustible qui fournit le plus de goudron et un goudron très-huileux. 100 kilogrammes de boghead, distillé avec précaution, fournissent 35 à 40 litres de liquide contenant 34 à 35 litres de goudron huileux (huiles brutes, brune et noirâtre), et 5 à 6 litres d'eau ammoniacale.

Mais la production de ce goudron s'abaisse considérablement lorsque le boghead est chauffé brusquement et à une température assez élevée, comme cela a lieu (malheureusement au point de vue du goudron) lorsqu'on l'emploie pour la fabrication du gaz d'éclairage.

Les houilles maigres, qui cependant peuvent encore donner du coke, produisent peu de goudron; les houilles menues, épurées à l'eau pour la fabrication du coke métallurgique, donnent beaucoup moins de goudron que la même houille en roche (M. C. Knab).

Les houilles de diverses provenances fournissent aussi du goudron ou *coaltar*, en quantité plus ou moins consi-

dérable et de composition très-variable. Ainsi, d'après les recherches de M. Crace-Calvert (1), le goudron provenant de la distillation des houilles de Newcastle, est composé presque exclusivement de naphtaline; celui du boghead d'Ecosse, de paraffine, et celui de Wigan-Cannel-coal de benzine et d'acide phénique (phénol).

Le goudron des houilles du Staffordshire est composé de peu de benzine, de phénol et de beaucoup d'huile lourde ou de carbures d'hydrogène neutres, ainsi que le tableau suivant le démontre :

NOMS DES COMBUSTIBLES.	ESSENCES VOLATILES dites benzines.	PHÉNOL.	HYDROCARBURES neutres.	PARAFFINE.	NAPHTALINE.	BRAI SEC.
Bog-head.	12	3	30	41	0	14
Cannel-coal.	9	14	40	0	15	22
Newvastle	2	5	12	0	58	23
Staffordshire.	5	9	35	0	22	29

Rendement des houilles en goudron. — D'après M. Pernolet, la proportion de goudron recueilli dépend de la nature de la houille et, avons-nous dit, des soins apportés tant à la distillation de cette houille que dans la condensation des produits volatils. On a trouvé en moyenne 2.53 0/0 aux forges d'Alais; 3 0/0 à Elonges; 3.25 0/0 à Saint-Etienne, et on a même atteint 5 0/0 dans les fours de la Cie d'éclairage au gaz de Paris, où l'on n'emploie que des houilles très-bitumineuses; mais, en général, on peut compter sur 3 0/0 de la masse de houille distillée.

D'après MM. Regnault, Chevreul, Morin et Peligot, 100 kilogrammes de houille donneraient, par la distillation sèche :

(1) Comptes-Rendus de l'Académie des Sciences, 16 août 1859.

Coke tout venant.	75kil.45
Goudron.	6 . 73
Eaux ammoniacales.	7 . 31
Gaz.	22.94 mèt. cub.
Coke tout venant consommé.	20kil.43

D'après M. C. Knab, certaines houilles de Prusse donnent 7 0/0 d'un goudron très-riche en hydrocarbures légers, tandis que des houilles du bassin de St.-Etienne, distillées de la même manière et à la même température, ne donnent que 4 0/0 de goudron beaucoup moins riche en benzine.

En Angleterre, certaines houilles ne produisent aussi que 4 0/0 de goudron, et d'autres se rapprochent des cannel-coals, et les cannel-coals eux-mêmes donnent des proportions bien plus considérables.

Ces différences dans la production du goudron tiennent évidemment à la quantité d'hydrogène que renferment les houilles, ce corps simple étant d'absolue nécessité pour la production des hydrocarbures qui entrent dans la composition du goudron (1).

Les industriels qui, tout en fabriquant de bon coke, auraient en vue la production du goudron, devront donc prendre en considération la nature et la qualité des houilles qu'ils devront employer; la proportion du gaz et du coke varie aussi comme celle du goudron.

Au dire de M. C. Knab, chimiste industriel dont on ne peut nier la savante compétence en pareille matière, on peut compter aujourd'hui en pratique, sur 6 à 7 0/0 de goudron en moyenne pour 100 kilogrammes de houille (M. Pernolet, cité plus haut, dit 3 pour 100); mais ce rendement, ajoute M. C. Knab, dépend aussi considérablement de la manière dont s'opère la distillation.

Ainsi, à une température relativement basse et prolongée, correspond toujours, ainsi que nous l'avons dit pour le boghead, une plus grande production de gou-

(1) Ceci explique pourquoi nous avons commencé ce Manuel en donnant la composition élémentaire des principales matières carbonées minérales, végétales et animales.

dron ; à une température très-élevée dès l'origine de la distillation, correspond le maximum de production de gaz au détriment du goudron.

La plus haute température ne diminue pas seulement le rendement en goudron, mais elle en modifie la qualité et la valeur.

Dans les usines à gaz, où on a principalement en vue la production des goudrons et hydrocarbures, on devra se rappeler, dit M. C. Knab, qu'une distillation lente et une température modérée, au moins au commencement de l'opération, produisent le maximum de goudron. Cela est vrai, non-seulement pour les houilles, mais encore pour la distillation des schistes, tourbes, bois, etc.

En résumé, ce sont les 5 à 6 0/0 de goudron produits par la distillation de 100 kilogrammes de houille qui forment la matière première des matières colorantes aniliques, phéniliques et naphtaliques dont nous avons entrepris l'étude dans ce Manuel.

« Ces 5 à 6 0/0 représentent des chiffres considérables en pratique ; ainsi, en admettant, ce qui se rapproche de la vérité, que la Compagnie parisienne d'éclairage, par exemple, consomme en chiffres ronds 440,000 tonnes de houille par an, à 5 0/0 de rendement, elle produirait 22 millions de kilog. de goudron.

« Quand on pense aux innombrables usines à gaz qui sont établies et qui s'établissent de toutes parts, on voit que la production du goudron s'élève, dès aujourd'hui, à des chiffres énormes, et qui, pour l'Europe seulement, ne doivent pas s'éloigner de 400 millions de kilogrammes. D'ailleurs, quand les besoins de la consommation l'exigeront, il est une autre source de production, en quelque sorte illimitée, et qui, depuis six ans, a reçu de très-importantes applications dans plusieurs houillères de France et de Belgique, et qui commence à s'introduire en Angleterre (C. Knab).

« D'après des chiffres dignes de foi, *en dehors des usines à gaz*, la France carbonise plus de 3 millions de tonnes de houille ; en calculant sur un rendement de 4 pour 100 de goudron, on voit qu'il y a là, pour les fabri-

cations futures, une source de 120 millions de kilogrammes de goudron, que la consommation et la demande ne tarderaient pas à faire recueillir (C. Knab). »

Quelle que soit la composition des goudrons, ils subissent un même traitement, qui a pour base la *distillation* dont l'objet est de purifier les goudrons et d'en isoler les substances d'une application industrielle. Ce traitement se scinde en deux opérations :

La première opération a pour but de séparer le plus possible le goudron de l'eau ammoniacale qui l'accompagne et qui occasionnerait un boursouflement très-gênant pendant l'opération. — Pour atteindre ce résultat, on chauffe pendant assez longtemps le goudron de 80 à 100° C. — Le goudron devient plus liquide, l'eau s'en sépare facilement et est soutirée après un certain temps.

Cette première purification du goudron de houille se fait le plus avantageusement dans des chaudières en forte tôle de fer, garnies d'un double fond ou d'un serpentin dans lesquelles de la vapeur peut circuler.

Ces chaudières sont munies d'un chapiteau dont le col-de-cygne communique avec un réfrigérant ayant pour objet de condenser les huiles les plus volatiles qui se dégagent pendant l'opération. — Le goudron est ainsi chauffé jusqu'à près de 100°, température à laquelle on le maintient pendant quelques heures, pour le laisser ensuite refroidir bien lentement, à moins qu'on ne préfère, comme cela a lieu chez certains fabricants, le transvaser encore chaud dans l'appareil distillatoire proprement dit. — Après 36 heures, la déshydratation et la séparation de l'eau ammoniacale sont assez complètes pour permettre, à l'aide d'un robinet de vidange placé à la partie inférieure de la chaudière, de faire écouler la partie aqueuse.

On fait écouler également par le robinet de vidange une certaine quantité d'une matière butyreuse, trouble et comme mucilagineuse, et qui est constituée par du goudron ayant retenu opiniâtrement de l'eau. — Il va sans dire que ce goudron aqueux est ajouté au goudron brut d'une autre opération.

On a proposé un grand nombre de modifications dans la disposition des appareils employés pour la distillation des goudrons. C'est ainsi qu'on a proposé des chauffages à feu nu, au bain de sable, au bain métallique, l'emploi du vide pour favoriser le dégagement des vapeurs, essences ou huiles plus ou moins volatiles, la distillation sous l'influence d'un courant de vapeur ordinaire ou de vapeur surchauffée ; l'addition au goudron de sulfate de fer, de chaux vive, etc., etc.

Parmi ces procédés de distillation de goudron, nous ferons connaître l'appareil de M. Ckiandi, dont nous donnons la description d'après le *Technologiste* (1).

APPAREIL A DISTILLER LE GOUDRON.

Par M. Ckiandi.

La distillation du goudron s'opère dans une chaudière placée dans l'intérieur d'un générateur à vapeur ordinaire, timbrée à 7 1/2 atmosphères, et servant de bain-marie à haute pression. La vapeur produite est utilisée :

1° Au chauffage d'une série de cylindres à double enveloppe, dont la température varie graduellement de 140° à 80°.

Cette graduation est obtenue en faisant varier la tension de la vapeur de 3 atmosphères 1/2 à 1/2 atmosphère ;

2° A la mise en mouvement d'une petite machine de 3 chevaux, actionnant une pompe pneumatique et les pompes d'alimentation du générateur et les réservoirs des réfrigérants ;

3° A la vidange des chaudières à brai gras et à brai sec ;

4° Enfin au nettoyage de toutes les parties de l'appareil qui sont sujettes aux engorgements et obstructions par la naphtaline.

La chaudière intérieure est mise en communication

(1) Le *Technologiste*, t. 21, juillet 1860.

avec les appareils de condensation par un dôme surmonté d'une colonne d'ascension. Celle-ci est terminée par une boule munie d'une allonge, à laquelle viennent s'adapter les tuyaux d'écoulement des produits distillés.

Les produits distillés se rendent dans les cylindres à double enveloppe, dits *cylindres fonctionneurs*, car c'est là que, par une graduation de température (fixée une fois pour toutes), on opère des distillations successives, afin d'obtenir la séparation des huiles les plus volatiles de celles qui le sont moins, ainsi que des naphtalines. Les produits les plus volatils (benzines) se rendent dans un serpentin en fer et fonte, composé d'une boîte inférieure et d'une boîte supérieure, en communication par une centaine de tuyaux verticaux.

Le goudron, privé de ses huiles légères et d'une partie des huiles lourdes, se trouve ramené à l'état de brai gras (sec en hiver et filant en été). Il passe dans une chaudière à recuire, dont les parois sont enveloppées de toutes parts par un cylindre de maçonnerie, pour éviter le contact du feu.

Des tuyaux de vapeur sont ménagés dans les deux chaudières et pénètrent dans les masses à distiller, de manière à exercer un brassage énergique, et par cela même activer la distillation.

L'expulsion du brai gras et du brai sec se fait par des tuyaux plongeurs, *placés en dehors des maçonneries*, et sous l'effort d'une atmosphère 1/2 de pression.

En résumé, la distillation du goudron s'opère sous la triple action de la chaleur, du barbottage de vapeur et du vide qui règne dans tout l'appareil.

Le barbottage accélère, comme il a été dit, l'opération, tout en maintenant une température constante dans les deux appareils.

Le vide permet d'aspirer directement le goudron dans les citernes, et évite d'avoir recours à l'emploi des réservoirs de goudron dans les parties supérieures de l'établissement, chose toujours dangereuse. — En outre, on facilite la distillation des produits volatils, en opérant sous une faible pression, pour ne pas dire une pression

nulle. — On évite les refoulements d'air dans l'intérieur des appareils, refoulements qui proviennent d'une condensation rapide des produits volatils; on supprime les chances de combustions instantanées, qui peuvent avoir lieu, *quand par hasard* les parois de la deuxième chambre viennent à rougir.

Enfin, on a le grand avantage d'opérer la condensation des produits dans des vases *hermétiquement clos ;* ce qui empêche le dégagement de vapeurs inflammables dans les salles de distillation.

Dans les systèmes de fabrication ordinaire, les tuyaux sont fréquemment obstrués par la formation du coke de goudron; cet accident ne peut se produire dans le nouvel appareil, les tuyaux de décharge des brais étant placés en dehors des maçonneries chauffées.

Un appareil de ce système a été établi à Cambrai. La charge est de 1,500 kil. par 24 heures, et on pourrait la porter à 4,000 kil. en ajoutant 3 chaudières à recuire. Il exige, comme main-d'œuvre, un homme de jour et un homme de nuit.

Les deux fours brûlent 4 hectolitres de coke par 24 heures et une centaine de kilogrammes de naphtalines brutes sans valeur (1).

Les produits sont :

5 0/0 d'huile jaune claire, à 25° Cartier ;

75 0/0 de brai sec, cassant ;

15 0/0 de naphtaline, qui se fige, et des traces d'huiles lourdes ;

5 0/0 de déchet et eaux ammoniacales que l'on charge malgré soi avec le goudron.

Les tuyaux en cuivre et les robinets en bronze sont rapidement attaqués et détruits. Le fer et la fonte résistent au contraire parfaitement. Les joints au minium ont dû être abandonnés; on les a faits avec succès, en interposant entre les collets une rondelle en plomb dans laquelle pénètrent des saillies tranchantes et circulaires venues de fonte avec les tuyaux.

(1) Aujourd'hui ces naphtalines ont de la valeur.

DISTILLATION A FEU NU. — PROCÉDÉ ORDINAIRE.

« L'expérience, dit M. E. Kopp (1), semble avoir démontré que le procédé le plus simple, c'est-à-dire la distillation à feu nu, à la pression ordinaire et sans l'aide d'un courant de vapeur, est encore ce qu'il y a de plus pratique et de plus avantageux.

« Les produits volatils ne possédant qu'une chaleur latente très-faible, la chaudière doit être le moins haut possible, et, dans tous les cas, la hauteur doit être sensiblement inférieure au diamètre ; par la même raison, le chapiteau doit être soigneusement garanti contre tout refroidissement, et il est utile de le munir à l'intérieur d'une rainure circulaire, dans laquelle puissent se rassembler les produits condensés sur les parois du chapiteau et s'écouler ensuite, par un tube, dans l'appareil réfrigérant. — On évite, de cette manière, le retour de ces produits dans le goudron en ébullition, et leur décomposition en produits gazeux par le contact avec les parties supérieures des parois de la chaudière, parties qui, surtout vers la fin de la distillation, se trouvent très-fortement chauffées.

« Lorsque le goudron a été bien déshydraté, on peut en remplir la chaudière sans inconvénient, jusqu'à 25 à 30 centimètres du bord, un boursouflement n'étant point à redouter. La chaudière est le plus convenablement en tôle de fer très-forte ; le fond, qui est le plus exposé à s'oxyder ou à se brûler, doit être beaucoup plus épais que les parois et légèrement bombé vers l'intérieur. Il est muni d'un robinet de vidange, au moyen duquel on laisse écouler le brai sec fondu, pendant qu'il est encore excessivement chaud, parce qu'il se solidifie et se durcit complétement par le refroidissement. Dans bien des cas, il y a avantage (comme dans la fabrication de la paraffine), à renoncer à la production du brai sec et à pousser la distillation aussi loin que possible. Le

(1) *Sur la préparation des matières colorantes artificielles, avec les produits retirés du goudron de houille*, par E. Kopp, Moniteur Scientifique, 1860, t. II, 86e livraison.

fond de la chaudière est alors chauffé jusqu'au rouge sombre, et il reste un charbon poreux et brillant, très-facile à détacher après le refroidissement de la chaudière.

« Si le goudron a été bien déshydraté, et s'il est introduit déjà chaud dans l'appareil distillatoire, un boursoufflement n'est guère à craindre, et le liquide peut s'élever dans la chaudière jusqu'à 30 à 40 centimètres au-dessous du tuyau de dégagement des vapeurs. »

La distillation à feu nu de 750 à 800 kilog. de goudron dure environ 12 à 15 heures.

Pour condenser les vapeurs, il est nécessaire d'observer certaines précautions. Au commencement, par exemple, lorsque les huiles essentielles les plus volatiles et les plus légères se dégagent, il faut que l'appareil condensateur soit bien refroidi pour être assuré de la complète condensation des vapeurs.

Lorsque, plus tard, les huiles plus lourdes et moins volatiles distillent, on peut laisser des réfrigérants se chauffer, jusqu'à environ 30 à 40 degrés.

Enfin, lorsque passent, vers la fin de l'opération, les huiles les moins volatiles et les produits susceptibles de se concréter, comme la paraffine, la naphtaline, etc., l'eau du réfrigérant peut, sans inconvénient, se chauffer jusqu'à 60 à 70 degrés, et, en tout cas, n'être pas au-dessous de 40 degrés.

A 60 ou 70 degrés, tous les produits se condensent, restent fluides et s'écoulent avec facilité, et les dangers d'explosion, amenés par la solidification des produits dans les tubes condensateurs, et par suite par l'obstruction complète de ces derniers, ne peuvent plus se manifester.

La chaleur latente des vapeurs d'essences et d'huiles de goudron n'étant pas considérable, la quantité d'eau nécessaire pour opérer la condensation n'a pas besoin d'être très-grande. — Néanmoins, la chaleur dégagée par la condensation des vapeurs peut être utilisée pour chauffer le goudron, opérer sa déshydratation et même en séparer les parties les plus volatiles.

Quand on commence à distiller le goudron, il faut chauffer avec précaution, afin d'éviter une ébullition trop vive. — A cette période de la distillation, quelques industriels font passer dans l'appareil distillatoire, à travers le goudron, un courant de vapeur d'eau de 110 à 120 degrés, pour favoriser le dégagement des vapeurs d'huiles essentielles les plus volatiles. — « Ces dernières, en se condensant, dit M. Kopp (1), constituent un liquide limpide, très-fluide, d'une densité de 0.780, qui peu à peu s'élève jusqu'à 0.850; la densité moyenne de tous les produits réunis est d'environ 0.830. C'est ce qui constitue le *photogène, la benzine du commerce, l'essence fluide du goudron, le sprit, etc.*, en un mot, l'ESSENCE DE HOUILLE, point de départ de la fabrication de la *benzine*, du *toluène*, etc. — On y rencontre une grande variété de composés dont les points d'ébullition peuvent s'élever de 60 degrés C. à 200 degrés C. »

Parmi les carbures d'hydrogène qui, outre la benzine, existent dans ces premiers produits de la distillation, nous citerons : l'*amylène*, l'*hexylène* (oléène, caproylène, l'*heptylène* (œnenthylène); le *propyl*, le *butyl*, l'*amyl*.

« Lorsque les produits condensés dépassent la densité de 0.850, on cesse le courant de vapeur d'eau et on chauffe plus fortement; la température du goudron étant parvenue à 200-220 degrés C., la distillation recommence, l'huile condensée est maintenant fluide et présente une densité de 0.860 à 0.900, donc en moyenne de 0.880 à 0.885. »

Les produits de cette deuxième phase de l'opération constituent l'*huile pesante de goudron*, qui sert à fabriquer l'*huile solaire* ou *sidérale*.

« Enfin, les derniers produits de la distillation, qui se prennent par le refroidissement en une masse butyreuse (ou cristalline, si elles contiennent beaucoup de naphtaline), sont utilisés pour la préparation de la paraffine. On les recueille à part dans des cuves, qu'on place dans un endroit frais, pour que les matières solides puissent s'en séparer par cristallisation. »

(1) Travail déjà cité.

Ces dernières *huiles lourdes* renferment principalement de l'acide phénique, de la créosote, de l'aniline et divers autres produits basiques.

Rendement des goudrons. — D'après M. Payen (1), 2,000 kilog. de goudron huileux, provenant de la distillation du bog-head, fournissent à la première rectification :

Huile ou hydrocarbure léger (d'une densité égale à 0.825)	1,208 kil.
Huile lourde contenant de la paraffine (d'une densité égale à 0.860	200
Goudron ou brai (résidu dans la chaudière).	400
Gaz, pertes des vapeurs, huiles et goudrons	192
	2,000 kil.

D'après M. E. Kopp (2), le goudron d'une usine à gaz, faisant usage de bog-head, distillé d'une manière tout-à-fait semblable, a fourni sur une charge de 2,900 kil. :

Eau légèrement ammoniacale	168 kil.
Hydrocarbures légers (densité moyenne 0.920)	480
Hydrocarbures lourds (densité moyenne 0.398) (3)	883
Brai gras, solide à froid, liquide à 150°. . .	1,195
Perte 6 0/0.	174
	2,900 kil.

DISTILLATION INDUSTRIELLE DES GOUDRONS DE GAZ.

Procédé recommandé par M. C. Knab (4).

« Le goudron est tout d'abord, à proximité des usines à gaz, distillé dans des grands alambics en tôle, dont la

(1) Précis de Chimie industrielle, vol. II, p. 689.
(2) Travail déjà cité.
(3) Il doit y avoir erreur dans ces deux densités.
(4) *Etude sur les goudrons et leurs nombreux dérivés exposés en* 1867, par M. C. Knab, ing. chimiste. (*Etudes sur l'Exposition de* 1867, publiées sous l'habile direction de M. Eug. Lacroix, éditeur, 2e fascicule, 10 juin 1867, p. 140 et suiv.).

contenance s'élève jusqu'à 20,000 litres. Plus ces appareils sont grands, mieux on peut séparer les essences les plus volatiles des huiles lourdes et moins volatiles.

« Ces chaudières n'ayant aucune pression à supporter, on leur donne des formes très-diverses et principalement la forme en tombeau, usitée autrefois pour les chaudières à vapeur à basse pression.

« Par expérience, M. Knab recommande vivement, comme la plus simple et la plus solide, la forme cylindrique, et voici pourquoi : la distillation du goudron laisse pour résidu du brai qui, trop chauffé, donne des dépôts de charbon ; on ne peut donc chauffer les chaudières à feu nu, le foyer est recouvert d'une voûte, et l'air chaud seul, circulant dans les carneaux, lèche les parois de l'alambic. Ces carneaux, pour l'utilisation de la chaleur, doivent donc donner la plus grande surface de chauffe possible ; mais, d'un autre côté, le produit résidu, diminuant jusqu'à 30 et même 50 0/0 de son volume, par la distillation, le niveau du liquide dans la chaudière doit toujours être au-dessus des parois chauffées. Or, la forme cylindrique horizontale est la meilleure pour remplir ces conditions ; car, comme on remplit la chaudière un peu au-dessus de l'axe, toute la diminution de volume du goudron se fait dans la partie du cylindre de la plus grande contenance ; même pour 50 0/0 de diminution, le niveau baisse peu relativement, et les carneaux peuvent, en conséquence, s'élever beaucoup plus haut que dans une chaudière à section rectangulaire, et embrasser une beaucoup plus grande partie des parois.

« La chaudière ou grand bouilleur horizontal est munie, à la partie opposée du foyer, d'un très-gros robinet en fonte qui sert à évacuer le brai qui est toujours liquide à chaud ; la vidange doit être complète, et pour cela le robinet placé tout-à-fait dans le fond et la chaudière légèrement inclinée de ce côté. Pour cette vidange, la forme cylindrique est encore la préférable, car, à la fin, il ne reste qu'une arête de brai, tandis que, lorsque le fond est plat, le brai s'étale sur une très-grande surface.

« La chaudière est, en outre, munie d'un trou d'homme pour les nettoyages, et qui sert en même temps pour la remplir d'une large tubulure surmontée d'un chapiteau pour l'évacuation des produits distillés ; une petite tubulure dans le chapiteau même doit permettre l'introduction d'un thermomètre, la boule plongeant dans les vapeurs.

« La température d'ébullition montant jusqu'à 35° pour les produits les plus volatils, jusqu'à plus de 300° à la fin de la distillation, on doit chauffer avec un foyer ; le chauffage à la vapeur ne peut être employé, ni même les bains-marie aux huiles, qui peuvent servir pour de plus basses températures.

« On a essayé de rendre la distillation du goudron continue, comme celle de l'alcool, en faisant entrer continuellement le goudron, et en évacuant continuellement aussi le brai résidu ; mais, vu la proportion très-considérable de ce dernier et la très-petite proportion, 3 à 6 0/0, des essences très-volatiles, ces procédés, quand même ils marcheraient régulièrement, ne me paraissent pas avoir une grande importance. Le plus original dans l'espèce est celui de M. Mallet, qui, à l'instar d'un brevet pris par M. C. Knab pour une autre application, a eu l'idée de faire circuler le goudron sur un bain de plomb d'une longueur assez grande pour que, pendant son parcours, il soit dépouillé d'abord de ses essences, puis de toutes ses huiles, bouillant à plus haute température. Le goudron entre donc à l'une des extrémités de l'appareil, et sort à l'état de brai, par l'autre extrémité. Le fractionnement des produits volatils se fait au moyen de cloisons plongeant dans le goudron, et qui, sans empêcher la circulation de ce dernier, séparent les vapeurs en trois ou quatre catégories. En supposant même que dans cet appareil le brai soit toujours produit dans l'état de dessiccation voulu, et les huiles fractionnées, je le répète, son emploi n'offrirait pas de grands avantages économiques. Ce qui, suivant M. C. Knab, est plus simple, c'est d'opérer cette première distillation comme on l'a fait jusqu'à ce jour, mais en donnant aux chaudières la meilleure forme et les plus grandes dimensions possibles, dimensions nécessaires pour un bon fractionnement des essences. »

« Quel que soit le procédé de distillation employé, l'opération doit se prolonger suivant la nature des goudrons et du résidu que l'on veut obtenir, jusqu'à ce que ledit goudron ait perdu depuis 25 jusqu'à 40 0/0 de son poids. Ce qui doit guider le distillateur, c'est la qualité du brai que l'on désire produire, et l'expérience seule peut donner des indications nécessaires à cet égard. »

On peut produire trois espèces de brai :

1° *Le brai liquide* ou au moins pâteux, résidu du goudron dont on n'a extrait que les essences plus légères que l'eau, c'est-à-dire les plus volatiles et contenant les benzines. Ce brai peut être employé à la fabrication des agglomérés.

2° *Le brai gras*, solide à la température ordinaire, dur et cassant en hiver, coulant par les grandes chaleurs de l'été. Ce brai est spécialement employé dans la fabrication des asphaltes factices.

3° Le *brai sec*, très-dur et très-cassant, destiné comme le premier, à la fabrication des agglomérés.

Voilà pour le résidu de la distillation du goudron de gaz.

Quant aux produits volatils de cette distillation, ils sont condensés par les moyens ordinaires, c'est-à-dire que le col du grand alambic les conduit dans un serpentin refroidi par un courant d'eau marchant en sens contraire des vapeurs. Toutefois, pour les goudrons renfermant beaucoup de naphtaline, et lorsque l'opération est poussée jusqu'au brai sec, le refroidissement du serpentin ne doit pas se continuer jusqu'à la fin de l'opération, les huiles doivent même sortir du serpentin condensées, mais très-chaudes, ce qui n'a pas d'inconvénient, car elles sont d'ailleurs très-peu volatiles. Sans cette précaution, la naphtaline, qui cristallise facilement par le refroidissement, boucherait le serpentin et occasionnerait des accidents, ce qui est souvent arrivé.

Pendant cette distillation, des produits, d'abord très-volatils, puis de moins en moins volatils, se dégagent, la température d'ébullition croissant jusqu'à la fin de l'opération.

En effet, les essences les plus volatiles, l'amylène, la benzine, le toluène, s'évaporent à 39°, 80°, 110° centigrades, tandis que les derniers hydrocarbures, la naphtaline, par exemple, ne se dégagent qu'à 212°, son point d'ébullition. D'autres corps dépassent encore cette température, la quinoléine, par exemple, qui bout à 230°; et il en est dont le point d'ébullition dépasse même 300°.

Cette diversité ascendante dans les points d'ébullition d'au moins vingt-cinq produits bien définis, dont se compose, comme nous le verrons, la partie volatile du goudron, a exercé l'imagination de beaucoup d'inventeurs qui ont cherché à obtenir une séparation spontanée de ces diverses essences.

La Compagnie parisienne du gaz elle-même a cherché à obtenir cette division au moyen de condensateurs méthodiques, composés de colonnes creuses successives dans lesquelles les vapeurs devaient se déposer par ordre de volatilité.

Mais les produits de cette première distillation sont encore si impurs, et les produits très-volatils en si petite quantité, que cette complication d'appareils ne me paraît pas devoir présenter de grands avantages. Ces systèmes méthodiques seraient mieux appliqués à la rectification des essences obtenues de cette première distillation, et encore l'avantage n'est-il pas prouvé.

Voici comment on se contente généralement d'opérer : on fractionne en trois parties tous les produits volatils de la distillation, chacune de ces parties étant reçue dans un réservoir spécial à chacun d'eux, l'ouvrier devant veiller au moment où le fractionnement doit se faire, pour changer la direction de l'essence et l'envoyer à son réservoir.

Le premier fractionnement comprend :

1° L'eau que renferment toujours les goudrons, eau chargée de sels ammoniacaux;

2° L'ensemble des essences les plus volatiles.

Ce fractionnement s'arrête au moment où le thermomètre, plongé dans les vapeurs de la chaudière, marque environ 150°. Ces produits sont toujours accompagnés

d'acide phénique et d'autres carbures entraînés malgré leur point d'ébullition plus élevé.

Sans l'eau, l'ensemble de ce premier fractionnement représente une proportion très-variable de goudron, suivant la qualité et la provenance de ce dernier.

De 3 à 4 0/0 du poids du goudron, nous avons vu cette proportion s'élever jusqu'à 6 et 7, et même 8 0/0.

Cet ensemble marque à l'aréomètre Baumé environ 25° à 26°.

Le second fractionnement, qui contient encore beaucoup d'acide phénique et huiles saponifiables, de la quinoléine, quelquefois des quantités très-appréciables d'aniline, une énorme proportion de naphtaline, toutes les huiles, enfin, à haut point d'ébullition, constitue ce que l'on appelle les *huiles lourdes* ou *huiles créosotées;* elles marquent seulement 5° à l'aréomètre Baumé, l'eau marquant 10°.

Dans l'usine des goudrons de la Compagnie parisienne, où la distillation se fait sur une grande échelle, ces huiles lourdes sont recueillies dans d'immenses réservoirs en tôle, jusqu'au moment où on les embarille pour les expédier, sans autre travail, aux industries qui conservent les bois en les imprégnant de ces huiles. L'écoulement de ce produit incommode se fait maintenant très-régulièrement.

Quant aux produits des premier et deuxième fractionnements, ou bien on les vend directement aux fabricants spéciaux d'aniline, ou bien, dans tous les cas, ils doivent être l'objet d'un traitement spécial, dans des ateliers à part, car ce traitement exige de grands soins et une minutieuse propreté.

Le traitement des goudrons que nous venons d'indiquer s'applique surtout à des produits assez riches en essences volatiles et qui permettent de faire ce fractionnement en 3 parties des huiles condensées; mais il est des goudrons si pauvres qu'on se contente de deux fractionnements, toutes les essences jusqu'à 200° d'un côté, et les huiles lourdes de l'autre. Il y a en effet des gou-

drons qui ne rendent pas 1 0/0 de benzine et d'autres qui en produisent jusqu'à 5 0/0.

Le tableau ci-dessous donne, d'après M. C. Knab, la liste des produits contenus dans chacun des trois fractionnements ci-dessus indiqués :

Produits qui distillent jusqu'à 150° centigrades.

	AMYLÈNE. — Point d'ébullition et autres carbures légers	39°
1er fractionnement.	BENZINE	81 à 86° ?
	PÉTININE	80°
	TOLUÈNE	104 à 108° ?
	XYLÈNE	127°
	PICOLINE	133°
	PYRIDINE	150°

De 150 à 200 degrés environ.

2e fractionnement.	CUMÈNE	151°
	LUTIDINE	154°
	EUPIONE	169°
	CYMÈNE	175°
	COLLIDINE	179°
	ANILINE	182°
	ACIDE PHÉNIQUE	188°

Au-dessus de 200 degrés.

3e fractionnement. *Huiles lourdes.*	NAPHTALINE	217°
	QUINOLÉINE	239°
	LÉPIDINE	260°
	PARANAPHTALINE	300°
	ANTHRACÈNE, au-dessus de	300°
	CHRYSÈNE —	—
	PYRÈNE —	—
	Etc., etc.	»

Ce premier classement n'est évidemment pas absolu ; la naphtaline, par exemple, qui est si facilement entraînée, même à une température bien au-dessous de son point d'ébullition, se retrouvera dans le second et même dans le premier fractionnement.

Il en est de même de l'acide phénique qui se trouve près de la limite du second fractionnement, et qui se rencontre encore en proportion assez considérable dans le troisième fractionnement. — Quoi qu'il en soit, ces fractionnements en trois classes sont très-utiles en pratique.

2° Rectification des huiles brutes extraites du goudron de houille.

Nous venons de voir que, par la distillation des goudrons préalablement déshydratés, on obtenait des huiles dites *légères*, et des huiles dites *lourdes*.

Pour servir aux divers emplois auxquels on les destine, ces deux catégories d'huiles doivent être purifiées et rectifiées de nouveau.

Huile légère. — On purifie l'huile légère ou *essence brute de houille* en l'agitant avec 5 0/0 de son poids d'acide sulfurique concentré. Cette opération se fait dans des vases en bois doublés de plomb ; on agite le tout pendant une heure sans discontinuer, et on laisse reposer pendant 24 à 36 heures pour que l'acide puisse se déposer avec les matières impures et charbonneuses qu'il entraîne. — L'huile surnageant l'acide est ensuite lavée deux fois avec de l'eau, puis mélangée intimement et fortement remuée pendant une heure, avec 2 0/0 d'une solution concentrée de soude caustique marquant 40° Baumé, et de 1,382 de densité.

L'essence de 0,830 de densité ainsi purifiée, est de nouveau rectifiée par distillation à l'aide d'un courant de vapeur ordinaire, lancé par un tuyau se terminant en forme de pomme d'arrosoir au fond du liquide, de manière à ce que le produit condensé ait une moyenne de densité de 0,815 à 0,820. On obtient ainsi un liquide incolore très-limpide, volatil sans résidu, n'ayant pas d'odeur particulièrement désagréable, et qui constitue ce qu'on a appelé le *photogène pur*, et qu'on décore aussi du nom de *benzine pure* du commerce.

Nous verrons bientôt la composition de cette soi-disant *benzine*.

Huile lourde. — Cette huile est aussi purifiée d'abord à

l'acide, puis à la soude, mais la proportion des agents purificateurs n'est pas la même que pour l'huile légère; on emploie 10 pour 100 d'acide sulfurique concentré, et 6 pour 100 de lessive caustique. Une fois purifiée, l'huile lourde est également soumise à la distillation, mais généralement sans l'aide d'un courant de vapeur.

Le produit condensé a en moyenne une densité de 0,860. Il a une couleur jaune clair, analogue à celle du vin de Madère, mais son odeur est désagréable. Cette odeur, due à des produits sulfurés développés par la réaction de l'acide sulfurique, est détruite en agitant l'huile, avant la distillation, avec 4 0/0 d'une solution de sulfate de fer (vitriol vert). — Si l'on ajoute ce sel après la distillation, il faut encore l'additionner d'un peu de soude caustique. — Qu'on opère d'une manière ou d'une autre, il se forme un dépôt noirâtre renfermant du sulfure de fer, et l'huile a perdu sa mauvaise odeur.

Cette huile ainsi purifiée constitue alors l'*huile* dite *solaire* ou *sidérale*.

Enfin les huiles plus pesantes que la précédente, de même que celles qui proviennent des cristallisations, de l'égouttage et de l'expression énergique de la paraffine, sont utilisées pour fabriquer des huiles à graisser, laissant jusqu'à ce jour beaucoup à désirer.

Ces huiles lourdes et paraffineuses sont aussi purifiées par l'action de l'acide sulfurique et de la soude caustique. — Dans le but d'activer la purification par l'acide sulfurique, on a proposé d'y associer l'action de corps oxydants, tels que le bichromate de potasse, le peroxyde de manganèse, le manganate de potasse, le nitre, l'acide nitrique, le chlorure de chaux, etc.

3° Nous donnerons ci-après divers procédés qui ont été proposés, soit pour distiller les goudrons, soit pour rectifier les huiles de houille, soit pour traiter les huiles lourdes dans le but d'en obtenir des essences légères.

Nous suivrons autant que possible l'ordre chronologique.

TRAITEMENT DES HUILES PROVENANT DE LA DISTILLATION DES HOUILLES, SCHISTES, ETC. (1).

Procédé de la Compagnie du gaz de Paris.

La Compagnie de l'éclairage au gaz de Paris a mis en activité, dans ses usines, un mode de traitement des huiles lourdes, tant pour les convertir en gaz propres à l'éclairage, que pour en obtenir des huiles légères, volatiles, ou essences, telles que le benzole, par une application méthodique de la chaleur. Le but spécial qu'on s'est proposé est d'agir sur un corps de nature homogène, qu'il devient possible de soumettre avec beaucoup d'avantage à un traitement spécial.

On sait que la distillation de la houille, des schistes ou du boghead, à des températures élevées ou basses, fournit du gaz éclairant, des eaux ammoniacales et du goudron.

Le traitement des goudrons ainsi obtenus, fournit successivement, par une distillation soignée, premièrement, des produits plus légers que l'eau et bouillant à une température qui varie de 70° à 150° C.

Ces produits sont des huiles volatiles qu'on applique dans les arts à différents objets, par exemple à l'éclairage, au dégraissage des tissus, à la peinture, à la fabrication des matières colorantes, qui résultent de la transformation du benzole contenu en quantité plus ou moins considérable dans ces huiles légères et volatiles.

En second lieu, des produits liquides plus pesants que l'eau, composés généralement d'un mélange de naphtaline et autres hydrocarbures neutres, dont le point d'ébullition varie entre 150° et 250° C.

Ces huiles lourdes qui, en moyenne, s'élèvent de 25 à 30 0/0 du poids du goudron, ont jusqu'à présent été employées à la fabrication des matières de graissage, à la peinture, et, sous certaines conditions, à l'éclairage.

Troisièmement, un résidu poisseux d'apparence rési-

(1) Le *Technologiste*, tome 23, décembre 1861.

neuse, qui devient solide à la température ordinaire, et dont on fait usage dans la marine et dans la fabrication des combustibles artificiels.

Le but de l'invention consiste à traiter des huiles lourdes pour les convertir en gaz d'éclairage et en huiles volatiles riches en benzole.

L'appareil employé pour mettre le procédé à exécution est représenté en coupe suivant sa largeur, dans la figure 1, ci-dessous :

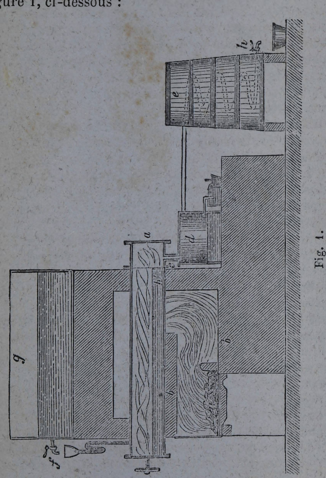


Fig. 1.

a est une cornue dont on installe une série, qui peu-

vent être en fonte, en terre, suivant qu'on le juge convenable. Ces cornues sont montées dans un fourneau *b*, *b*, de manière que la flamme et les gaz brûlants qui s'échappent du foyer circulent librement autour d'elles. Chacune de ces cornues est pourvue à l'une de ses extrémités d'un couvercle ajusté et mobile à volonté, pour livrer accès à l'intérieur et permettre les nettoyages; et près de l'autre extrémité, est une cloison *b'* pour arrêter l'écoulement de l'huile hors de la cornue. — Au-delà de cette cloison, la cornue communique, à l'aide d'un tube *c* placé dans la partie la plus déclive de sa surface, avec une chambre à eau *d* qui est close.—Cette chambre est en communication avec un appareil réfrigérant *e*, de structure ordinaire quelconque, dans lequel les produits volatils doivent passer pour opérer la condensation de l'huile et refroidir le gaz qui est chassé dessus avant d'être évacué et recueilli dans un gazomètre ordinaire.

Voici, maintenant, quelle est la manière de traiter ces huiles lourdes pour les convertir en gaz.

Les cornues ayant été chauffées au rouge clair, on leur fournit un filet continu de ces huiles lourdes au moyen d'un siphon *f*, adapté sur la partie antérieure de chaque cornue, et terminé en haut par un entonnoir pour recevoir l'huile qu'un robinet lui verse d'un réservoir supérieur *g*. — A mesure que l'huile descend et coule dans ces cornues, elle est en partie vaporisée et le reste converti en produits solides, tels que noir de lampe et graphite (qui restent dans les cornues). Les produits vaporisés de l'huile qui passent ensemble, consistent en un liquide goudronneux et en un gaz permanent.

A mesure que ces produits vaporisés de l'huile pénètrent dans la chambre à eau, il y a départ; il se condense un produit lourd, peu volatil, que nous désignerons sous le nom d'*huile* nº 1, qui se condense dans la chambre à eau, tandis que le reste se rend au réfrigérant. L'abaissement de température que les produits vaporisés éprouvent alors, a pour effet de précipiter une huile légère et volatile, qu'on appellera *huile* nº 2, et le reste, qui est un gaz permanent, s'échappe par le tuyau *h*.

L'huile n° 2, soumise à la distillation dans un alambic ordinaire, fournit des huiles volatiles légères, riches en benzole.

L'huile qui se dépose la première dans l'eau de la chambre, ne renferme pas d'huile volatile; on la repasse en conséquence à travers les cornues portées au rouge, et l'on obtient une nouvelle quantité de gaz et des huiles légères. Cette première huile déposée peut, si on le juge convenable, être mélangée avec de nouvelle huile lourde et passée de nouveau à travers les cornues.

On peut donc considérer les divers degrés du procédé pour convertir ainsi les huiles pesantes en gaz et en huiles volatiles comme caractérisés ainsi qu'il suit: action de la chaleur rouge sur les huiles coulant en filet continu; séparation des produits de la décomposition :

1° En produits lourds mélangés à de l'huile non décomposée; 2° en produits légers riches en huiles volatiles; 3° en gaz; nouveau passage des produits lourds de l'eau de la chambre, soit seuls, soit après leur mélange avec de nouvelle huile lourde; enfin, rectification des huiles légères condensées dans les réfrigérants, afin d'en obtenir des huiles volatiles riches en benzole.

FABRICATION DE LA BENZINE, DU NAPHTE, DE LA NAPHTALINE, DE L'ANILINE ET DE L'ACIDE PHÉNIQUE (1).

Procédé de M. J. BARROW.

Nous venons de voir que la benzine, les essences de houille, la naphtaline, l'aniline, l'acide phénique, etc., étaient extraits du goudron de gaz ; mais ce goudron, autrefois un résidu embarrassant et perdu, a beaucoup augmenté de valeur, et sa production est devenue insuffisante par le fait des demandes constantes des industries dont il constitue la matière première.

M. J. Barrow, en présence de cet état de choses, a cherché à retirer directement de la houille, tous ces hy-

(1) Février 1863, le *Technologiste*.

drocarbures propres à la fabrication des couleurs, en évitant, autant que possible, la production du gaz.

Ce procédé corrobore complétement nos idées sur l'influence de la composition élémentaire des matières soumises à la distillation sèche, et particulièrement des combustibles minéraux, sur la production des hydrocarbures propres à la fabrication des couleurs artificielles.

La qualité et la quantité de ces carbures d'hydrogène doivent évidemment dépendre entièrement, non-seulement de la qualité du combustible minéral soumis à la distillation, et par suite de sa composition élémentaire, mais encore de la chaleur qu'on appliquera à la distillation sèche de ce combustible.

Voici maintenant le procédé de M. J. Barrow, tel qu'il a été traduit par le *Technologiste :*

« Je me sers pour cet objet, dit M. J. Barrow, de cornues en fer semblables à celles ordinaires, disposées horizontalement, mais de façon que, tandis que leur fond et les côtés peuvent être chauffés au rouge clair, la portion au-dessus de la charge est soigneusement protégée par une maçonnerie de briques contre le feu et une élévation de température. Ces cornues peuvent contenir de 400 à 600 kilog. de houille, et on y rattache une série de tuyaux pour condenser les vapeurs qui se développent, tuyaux qu'on entoure d'eau, si on le juge nécessaire. Les tuyaux de condensation, qui partent de chaque cornue, se réunissent dans un conduit principal d'où on extrait les matières condensées.

« Après avoir chargé les cornues avec la houille dont on fait usage pour produire le gaz, on distille jusqu'à ce qu'il ne passe plus rien, on extrait le coke et on recharge de nouveau. La quantité ou la qualité des produits n'étant pas supérieure en laissant refroidir ces cornues entre chaque opération, il y a plus d'économie à maintenir constamment celles-ci au rouge clair.

« Il y a avantage à introduire la vapeur d'eau dans la cornue pendant l'opération, ou du moins à la fin de la distillation de chaque charge, pour balayer les vapeurs

qu'elle renferme. Ce mode de distillation diffère de celui généralement pratiqué dans celui de la houille, en ce qu'il n'y a que le fond et les flancs qui soient soumis à une température élevée, tandis que la partie supérieure est protégée contre la chaleur, caractère important en ce que les vapeurs produites qu'on laisse en contact avec une surface portée à une très-haute température se décomposent rapidement en gaz permanents, ce qu'il faut surtout éviter.

« Les huiles brutes ainsi obtenues sont en partie purifiées par une distillation dans des alambics en fer chauffés par dessous jusqu'à ce qu'il ne reste plus qu'un peu de poix. Dans quelques cas, l'huile brute, et même celle provenant d'une première distillation, dépose en refroidissant des cristaux de naphtaline, qu'on sépare et soumet à une pression pour les sécher, puis on purifie ces cristaux par sublimation ou autrement.

« Pour séparer l'aniline et l'acide phénique, on traite les huiles brutes de la première distillation par l'acide chlorhydrique qui se combine à l'aniline et la sépare des autres matières ; les huiles de résidu sont traitées par une solution de soude caustique qui se combine avec l'acide phénique et le sépare des autres huiles. C'est de cette solution acide d'aniline et de celle alcaline d'acide phénique, qui se séparent aisément, qu'on extrait l'aniline et l'acide phénique, qu'on purifie ensuite par l'une des méthodes connues.

« Ces huiles qui restent après la séparation de l'aniline et de l'acide phénique, sont déposées dans une cucurbite en communication avec un appareil de condensation qu'on maintient très-froid avec de l'eau en abondance, on chauffe par des tuyaux de vapeur qui serpentent à l'intérieur de la cucurbite, et on recueille séparément les huiles qui distillent à une température de 100° C. ou au-dessous. Ces huiles renferment le benzole et quelques autres corps.

« Quand celles-ci ont cessé de distiller, on lance des jets de vapeur dans les huiles qui distillent alors une seconde quantité d'huile, en laissant dans la cucurbite

celles moins volatiles et lourdes. Ces huiles de seconde distillation sont un mélange de plusieurs hydrocarbures et constituent le naphte minéral brut.

« Ce naphte brut étant séparé, on le rectifie comme celui du goudron de gaz, au moyen des acides et des alcalis, et, pour opérer cette rectification, on l'agite avec l'acide sulfurique concentré; après qu'on a laissé l'acide se déposer, on décante le naphte, on l'agite avec une solution de soude caustique, et après ces applications, on distille à la vapeur (au moyen d'un serpentin ou d'une enveloppe de vapeur) en recueillant à part la portion qui distille à 100° ou au-dessous et qu'on ajoute au benzole déjà obtenu. La portion qui reste, ou tout ce qui distille par l'intervention d'un jet de vapeur qu'on introduit, peut être livrée au commerce comme naphte minéral.

« Le benzole brut est rectifié par distillation avec les acides, les agents d'oxydation, les alcalis, ou par voie de congélation et de pression.

« Dans quelques cas, après la séparation du benzole, on distille les résidus à la vapeur ou à feu nu, jusqu'à ce que tout passe à la distillation, et on traite ces huiles par l'acide azotique très-concentré, ou un mélange d'acide azotique moins concentré et d'acide sulfurique, ou un mélange de nitrate de soude et un double équivalent l'acide sulfurique, jusqu'à ce que ces résidus se séparent naturellement en un composé nitrogéné pesant et une huile fluide légère qui flotte à la surface. Si la première addition d'acide azotique ne produit pas cette séparation, on en ajoute de nouveau jusqu'à ce qu'elle ait lieu. On décante l'huile légère et on traite de nouveau par l'acide azotique, puis on lave avec une solution de soude caustique pour débarrasser des composés acides, et on obtient, de cette manière, une huile jouissant de la propriété de pouvoir brûler dans les lampes sans fumée et qu'on peut substituer aux huiles animales ou végétales d'éclairage, ou pour d'autres objets. »

DISTILLATION FRACTIONNÉE A NIVEAU CONSTANT POUR L'EXTRACTION DES HYDROCARBURES CONTENUS DANS LES PRODUITS DU GOUDRON, ETC. (1).

Procédé de M. H. VOHL, *de Cologne.*

« Quiconque, dit M. H. Vohl, s'est occupé depuis longtemps de distillations fractionnées, tombera aisément d'accord avec moi quand j'avancerai que cette opération est l'une des plus difficiles, l'une des plus fastidieuses que l'on connaisse, celle où la patience de l'opérateur est mise à la plus rude épreuve. Il est aisé de voir par là que, toutes les fois qu'il est question de pratiquer cette opération, on rencontre une foule d'obstacles et de perturbations qui découragent le manipuleur, tandis, d'un autre côté, que quand on n'apporte pas la plus grande et la plus rigoureuse attention, on ne parvient pas à livrer des produits doués de toute la pureté qu'exige leur emploi.

« La distillation fractionnée a pris un des premiers rangs dans les industries de l'éclairage et de la teinture (dans cette dernière pour la séparation des hydrocarbures qui constituent des bases) et on parvient à peine à s'expliquer comment, sous le rapport de l'opération en elle même, on y a apporté si peu d'améliorations.

« Il s'agit non-seulement de surveiller le point d'ébullition auquel correspond une certaine volatilité des corps, mais il faut aussi, dans la séparation de ces corps par la distillation fractionnée, avoir égard au poids spécifique, à la chaleur latente des vapeurs et en tenir compte.

« Si on embrasse d'un coup-d'œil l'industrie de l'extraction des huiles de goudron, on trouve qu'on se sert communément, pour distiller, d'alambics qui permettent bien, il est vrai, d'opérer une distillation, mais ne paraissent nullement propres au fractionnement.

« Dans la première distillation brute des huiles, c'est-

(1) Le *Technologiste*, janvier 1866.

à-dire dans la séparation des huiles des portions résineuses du goudron, il ne saurait être question d'une séparation nette, c'est-à-dire d'un fractionnement propre des huiles. Il ne s'agit seulement, dans ce cas, que de séparer les huiles des résines et autres impuretés qui sont contenues dans le goudron, et de transporter, aussi rapidement qu'il est possible, les vapeurs huileuses qui se sont formées, aux appareils réfrigérants, afin que ces huiles n'éprouvent pas une nouvelle décomposition en retombant dans le vase distillatoire.

« Une chaudière à vaste surface évaporatoire, et, par conséquent, plus large que haute, à chapiteau surbaissé avec bec d'un fort diamètre, que pour empêcher le retour on couvre avec du sable ou des cendres, est l'appareil employé communément dans ce cas, mais il en est tout autrement quand il est question des chaudières, dites à rectifications, au moyen desquelles on se propose de séparer les huiles de poids spécifiques différents ou mieux de points d'ébullition divers. Néanmoins, on ne voit pas que, pour la plupart des fabriques, on ait recours à une forme particulière, suivant la constitution des huiles.

« La distillation fractionnée à niveau constant ne se distingue du fractionnement ordinaire qu'en ce qu'on fait couler dans le générateur autant de liquide qu'il y en a de chassé par l'évaporation, et il est facile de concevoir qu'en maintenant un niveau constant on permet un travail continu jusqu'à une certaine limite. »

« J'ai appris par l'expérience qu'avec les diverses huiles de goudron, la séparation par *simple fractionnement dans des chaudières ordinaires* est accompagnée de très-graves difficultés, et qu'avec certains rapports dans les mélanges des huiles lourdes et légères, de grandes quantités de ces dernières sont retenues par les premières, ou bien que les huiles légères distillent, accompagnées de celles lourdes, parce que le point d'ébullition de ces mélanges est très-élevé. Il ne faut donc pas songer à les séparer par ce moyen. Des rectifications multipliées ne parviennent même pas à recueillir la tota-

lité des huiles légères. Il y a ainsi, par voie de décomposition et de traitement consécutif par les acides et les alcalis, une perte tellement considérable, qu'il n'est pas possible d'introduire cette méthode dans l'industrie.

» Voici l'appareil distillatoire que M. H. Vohl a construit pour les huiles de goudron à fractionnement et à niveau constant :

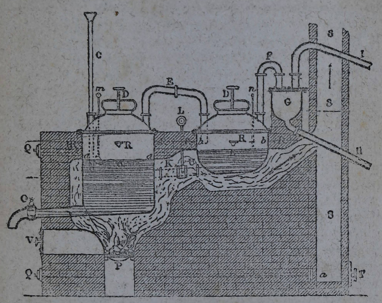


Fig. 2.

A et B (fig. 2), deux chaudières à distiller en fonte; C, tube de chargement plongeant de 8 à 10 centimètres dans le liquide; D, D, trous d'homme à fermeture hermétique; E, tube d'échappement pour les vapeurs d'huile qui se développent et qui les transporte dans B; F, tube d'échappement pour les vapeurs d'huile qui se rendent au séparateur G; H, tube de décharge pour les huiles lourdes en communication avec un serpentin réfrigérant; I, tube de décharge pour les huiles légères qui, de même, communique avec un appareil réfrigérant; K, tube de raccordement entre les deux chaudières, sur lequel est vissée la soupape de gorge U qu'on manœuvre

au moyen du levier L, ce qui permet de faire écouler dans A le liquide contenu dans B.

m et *n*, deux flotteurs, dont l'un *m*, est disposé de façon que quand le liquide s'élève dans A, au-dessus du niveau *a*, *a*, il ferme, au moyen d'une disposition de leviers, la voie d'écoulement dans le tuyau C, tandis que *n* est pourvu d'une soupape de fermeture libre, qui s'ouvre quand le niveau s'élève trop haut.

O, robinet de vidange pour les résidus huileux réunis dans A; P, foyer qui chauffe les chaudières A et B, et qui possède en V une porte pour le service du feu; Q, Q, Q, ceintures du fourneau; R, R, R, appuis servant à porter les chaudières sur la maçonnerie; S, S, S, cheminée; T, porte pour le nettoyage de la cheminée.

Lorsqu'on veut mettre l'appareil en mouvement, on remplit A jusqu'en *a*, *a*, par le tube de chargement C; on porte le contenu de cette chaudière à l'ébullition au moyen du feu en P, et aussitôt que le liquide bout, on fait couler continuellement un léger filet par C. La flamme qui ordinairement lèche les deux chaudières A et B, et suffit pour les chauffer toutes deux, est d'abord arrêtée par un registre, pour qu'elle ne vienne pas frapper B, et amenée par un autre canal directement dans la cheminée, jusqu'à ce que la chaudière A, étant portée à l'état d'énergique distillation, B, aussi bien que le séparateur G, sont chauffés fortement, et que par le tuyau H il coule un filet constant d'huile dans le récipient. Alors on ouvre le registre qui avait empêché le courant d'air chaud d'être en contact avec B, et le tirage en P s'opère directement par la cheminée.

« C'est alors qu'on obtient de l'huile légère par I, et de l'huile lourde par H; quant aux huiles très-lourdes, elles restent dans B.

« Si l'écoulement s'interrompt en *m*, il faut augmenter le feu. Si la soupape s'ouvre par l'extrémité du flotteur *n* dans la chaudière B, c'est aussi un indice d'un feu trop faible qui détermine une condensation trop considérable dans la chaudière B, ou bien que le registre qui empêche de chauffer A a été relevé trop tard. Lorsque A

est épuisé, chose que l'expérience apprend bientôt à reconnaître, on couvre le feu de cendres humides et on fait écouler le résidu de A à travers un réfrigérant à huile, qui se compose d'un système de tuyaux en fonte, disposés dans un bac rempli d'eau, dans un réservoir en fer, qui ferme hermétiquement, puis descendre par K et U le contenu de B dans A ; on complète le chargement jusqu'en *a*, *a*, par le tube C, et après avoir interrompu le tirage sous B, on recommence le travail comme il a été dit.

« Un appareil de ce genre peut facilement, en 12 heures, fournir 15 quintaux métriques de photogène marchande. Il offre de plus cet avantage, qu'après la distillation du goudron, on peut, en le condensant d'une manière rationnelle, obtenir immédiatement avec de l'huile brute, de la bonne huile d'éclairage. Avec les pétroles américains, il livre de suite, sans distillation brute préalable, une huile d'éclairage débarrassée de toutes les autres essences.

« Je ferai, enfin, remarquer que cet appareil peut aussi être employé avec beaucoup d'avantage à la distillation des huiles de houille, et qu'on peut en obtenir un produit double en hydrocarbures, producteurs de bases, très-propres à la fabrication des couleurs (1). »

TRAITEMENT DES ESSENCES LÉGÈRES ET LOURDES, EXTRAITES DU GOUDRON DE HOUILLE.

Méthode industrielle recommandée par M. C. Knab.

Nous avons vu dans la première partie de ce chapitre, que dans la distillation du goudron, on séparait en trois groupes, 1° les produits distillant jusqu'à 150° C. ;

2° Les produits distillant de 150° à 200° C.

3° Et, enfin, les produits distillant au-dessus de 200°. Ces derniers, dans l'état actuel de l'industrie, n'étant

(1) Cet appareil de distillation fractionnée, à niveau constant, est construit avec toute la perfection désirable par MM. Thiriart et Cie, de Cologne.

pas encore utilisés d'une manière sérieuse, les renseignements qui vont suivre ne s'appliqueront qu'aux produits des deux premiers groupes.

Traitement du premier fractionnement.

(Essences distillant jusqu'à 150° C.)

Les essences contenues dans ce premier fractionnement étant en proportions relativement faibles, sont, par cette raison, mélangées avec une partie des essences du deuxième fractionnement. Il faut donc, avant tout, faire une première rectification sur des masses un peu importantes, après avoir préalablement séparé toute l'eau par le repos. Cette première rectification a lieu dans des chaudières cylindriques en tôle, contenant de 1000 à 1200 kilogrammes d'essence.

On doit éviter de chauffer à feu nu ; la chaudière repose sur une voûte construite sur le foyer ; le chauffage à la tourbe est préférable. Le meilleur est encore de chauffer l'alambic avec de la vapeur à haute pression, au moyen d'un double fond, ou avec un serpentin avec retour d'eau. Dans tous les cas, la distillation doit se faire sans soubresauts, très-régulièrement, jusqu'à ce qu'on ait évaporé les deux tiers du contenu de la chaudière, qu'on condense d'une façon bien énergique, surtout au début de la distillation.

Ce qui reste dans la chaudière est réuni aux produits du deuxième fractionnement, après en avoir séparé, au préalable, la naphtaline, qui se dépose presque toujours par le refroidissement.

Le produit de la distillation, c'est-à-dire les deux tiers rectifiés, renferment principalement :

L'amylène.	39°
La pétinine.	80°
La benzine.	81° à 86°
Le toluène.	104 à 108°
Le xylène.	127

ainsi qu'une petite quantité de produits moins volatils et d'hydrocarbures encore inconnus.

L'*amylène*, aussi appelée *alcool des goudrons*, peut être séparée de suite, en mettant à part les premiers produits de la distillation, et être ajoutée plus tard aux benzines employées pour le dégraissage des étoffes. Cet hydrocarbure est, d'ailleurs, en faible proportion.

Le reste des essences est recueilli dans un réservoir où l'eau se sépare et se dépose, puis les essences sont alors traitées par des lavages méthodiques à l'eau, aux alcalis et aux acides minéraux.

Les traitements se suivent de la manière suivante :

1° Lavage à l'eau pure pour enlever l'ammoniaque et ses combinaisons, repos et décantage.

2° Lavage à froid, et fait mécaniquement autant que possible, avec 3 à 4 0/0 d'acide sulfurique. Ce traitement enlève les produits basiques (alcaloïdes) et entraîne un peu de naphtaline et quelques impuretés. — Repos de 12 heures, après lequel le goudron acide est complétement déposé. On décante les essences.

3° Lavage à l'eau pure des essences décantées. — Repos et soutirage de l'eau.

4° Second lavage à l'eau pure dans le même vase; repos et décantage de l'essence ainsi lavée.

5° Lavage à froid, avec 1 à 2 0/0 de soude caustique à 36°, afin d'enlever les dernières traces d'acide sulfurique et des acides organiques contenues dans les essences en question. — Ce lavage, qui doit être fait d'une manière très-énergique, est suivi d'un repos de 12 heures, après lequel on fait évacuer l'eau alcaline contenant les acides combinés.

6° Premier lavage à l'eau pure. — Repos de 6 heures. — Soutirage de l'eau, — et, enfin, 7° deuxième lavage, également à l'eau pure; repos de 6 heures. — Soutirage de l'essence.

Les vases employés pour faire ces lavages méthodiques, sont habituellement en fonte, et sont généralement cylindriques.

Pour que le lavage soit énergique, il ne faut pas opérer sur plus de 3 à 400 kilogrammes d'essence à la fois. La manœuvre est aidée en disposant les vases de lavage en

gradins, afin de permettre à la décantation de se faire par la différence de niveau.

M. Knab recommande, avec raison, que les lavages soient bien faits, que les vases soient propres et servent toujours à la même opération et qu'ils soient hermétiquement fermés, afin d'éviter les pertes d'essences très-volatiles. — L'emploi de couvercles à fermeture hydraulique fait atteindre le but, il facilite, en outre, le nettoyage fréquent des vases.

Les essences traitées comme il est dit ci-dessus, sont immédiatement enfermées dans des réservoirs en tôle bien clos, où elles se clarifient; elles renferment des hydrocarbures neutres à point d'ébullition peu élevé, c'est-à-dire la benzine, le toluène, le xylène, le cumène et d'autres carbures neutres. — Dès qu'elles sont limpides, on les soutire et on les rectifie une seconde fois dans des alambics en cuivre de même capacité que les premiers, munis d'un chapiteau étamé et d'un serpentin réfrigérant en étain. Le chauffage ne doit pas se faire à feu nu, mais par la vapeur à haute pression, ou par un bain-marie composé d'huile de palme.

La chaudière est munie d'un thermomètre dont la boule plonge entièrement dans les vapeurs d'essences. Ce thermomètre sert de guide à l'ouvrier pour la conduite de la rectification, qui doit se faire sans soubresauts et avec la plus grande régularité.

On recueille ordinairement la benzine et le toluène ensemble, c'est-à-dire tout ce qui passe jusqu'à 110°. — On va même, à tort, jusqu'à 115°.

Ce mélange, qui constitue ce qu'on appelle dans le commerce la *benzine* ou *benzole*, est employé dans la fabrication de l'aniline et de l'essence de mirbane.

Au-dessus de 110 à 115°, les produits qui se condensent sont encore très-blancs et très-limpides; ils renferment surtout du xylène, du cumène et, sans aucun doute, des hydrocarbures homologues, mais dont l'étude n'a pas été faite; on y constate aussi des traces de benzine et de toluène. — Le produit recueilli depuis 110° jusqu'à 127° est mis à part et est employé au nettoyage des étoffes, à

la dissolution du caoutchouc, à l'éclairage et à d'autres applications industrielles.

Au-dessus de 127°, on recueille, tant que la condensation est limpide et bien blanc, un troisième produit qui constitue, sous le nom impropre de benzine, une deuxième qualité du produit précédent.

Après avoir recueilli ces trois produits :

1° Mélange de benzine et de toluène ;

2° Benzine à détacher n° 1 ;

3° — — n° 2;

le résidu liquide qui reste dans l'alambic est refroidi, puis va rejoindre les produits du second fractionnement (150 à 200°) dont nous allons parler tout à l'heure

Les trois produits recueillis ci-dessus, sont emmagasinés de suite dans des réservoirs en fer-blanc, très-propres, pour être ensuite expédiés soit dans des dames-jeannes en terre, soit dans des bidons en fer-blanc.

La benzine et le toluène possèdent chacun, pour la fabrication des couleurs dites d'aniline, des qualités spéciales qui font que quelques fabricants (MM. Coupier et Coblenz, par exemple), au lieu de mélanger ces deux hydrocarbures, les fractionnent en séparant ce qui passe par exemple jusqu'à 90° C., de ce qui vient ensuite jusqu'à 110°. — Ils obtiennent ainsi des produits dont les premiers contiennent jusqu'à 70 de benzine et 30 de toluène, et les seconds au contraire 70 de toluène et 30 de benzine.

D'autres industriels poussent plus loin la séparation: ils fractionnent jusqu'à ce que le premier produit distille à 81° et le second à 108°, et obtiennent ainsi d'une part de la benzine, de l'autre du toluène sensiblement purs.

Traitement du deuxième fractionnement.

(Essences distillant de 150 à 200°.)

Aux essences brutes du deuxième fractionnement, nous avons dit plus haut qu'on y ajoutait :

1° Le résidu de la rectification des essences du premier fractionnement ;

2° Le résidu de la seconde rectification définitive des benzines.

Ce mélange, bien déposé, est tout d'abord rectifié une première fois dans des chaudières cylindriques placées sur voûte et munies d'un thermomètre dont la boule plonge dans les vapeurs. Cette première distillation se fait sur 1000 à 1200 kil. d'essences brutes.

On fractionne les produits comme suit :

1° jusqu'à 120°, les essences recueillies sont réunies au produit du premier fractionnement de la distillation des goudrons, et par suite traitées comme lui ;

2° de 120 à 190°, on recueille les essences à part ;

3° le résidu restant dans la chaudière retourne aux goudrons.

Les essences recueillies à part (celles de 120 à 190°) sont soumises au traitement suivant :

1° Lavage à l'eau pour enlever l'ammoniaque et les sels ammoniacaux ;

2° Traitement et brassage énergique avec 4 0/0 d'acide sulfurique à 66° ;

3° Deux lavages successifs à l'eau pure ;

4° Traitement avec une quantité de soude caustique à 36°, suffisante pour enlever l'acide phénique, les autres acides organiques et les traces d'acide sulfurique du deuxième traitement. On ne peut indiquer la quantité de soude à employer, vu les proportions très-variables d'acide phénique que renferment les essences lourdes soumises à ce traitement : 100 kil. de goudron donnent depuis 4 kilog. jusqu'à 10 kilog. d'acide phénique qui se retrouvent dans les produits des trois fractionnements, surtout dans celui qui nous occupe. — Un essai préalable en petit est donc nécessaire pour les produits fournis par chaque nouvelle espèce de goudron.

« Cet essai, dit M. Knab, est très-facile à exécuter ; il suffira de prendre par exemple 10 kilog. de ces essences (du deuxième traitement) et de les traiter par un grand excès de soude caustique liquide (à 36°), pour qu'on soit sûr que tout l'acide phénique est enlevé.

La dissolution sodique soutirée, étendue de 5 fois son

volume d'eau chaude, est laissée au repos pendant quelques heures; on la soutire à clair et on la sature par un acide minéral étendu d'eau. L'acide phénique se sépare sous forme d'huile qu'on pèse.

L'équivalent de la soude caustique pure étant 390° et celui de l'acide phénique 1175, on voit que pour chaque unité d'acide phénique retiré de l'huile, il faudra environ 3 unités de soude caustique, supposée pure, ou l'équivalent en soude caustique étendue d'eau. »

5° Deux lavages successifs à l'eau pure pour enlever la soude.

Toutes les opérations d'épuration que nous venons d'indiquer se font comme celles des essences du premier fractionnement. Le produit ainsi purifié ne contient que des hydrocarbures à point d'ébullition élevé. La seconde rectification doit se faire dans un alambic plongeant dans un bain-marie à l'huile de palme, et l'alambic doit être muni d'un thermomètre.

Les premiers produits qui distillent contiennent toujours un peu de benzine et de toluène, on les joint aux produits semblables obtenus précédemment.

Il distille ensuite en petite quantité des essences incolores très-limpides qui, recueillies jusqu'à 127°, sont jointes à la benzine à détacher n° 1.

Au-dessus de 127° jusqu'à 140° environ, vient la benzine n° 2, et quelquefois avec les essences qui passent au-dessus de 150°, on fait une troisième qualité moins belle et moins limpide que les premières.

Le résidu de la distillation est réuni aux huiles lourdes de goudron, et contient une quantité considérable de naphtaline et autres produits carburés à haute température.

M. Knab a résumé d'une manière très-intelligente dans le tableau ci-dessous les nombreuses opérations assez compliquées que nous venons de décrire.

Matières premières.	Produits.
1° Goudron distillé. .	Essences du 1er fractionnement.
	— du 2e —
	Huiles lourdes.
	Brai ou résidu.

Matières premières.		Produits.
2° Essences du premier fractionnement.	1re rectification.	Deux tiers des essences à rectifier. Résidu ajouté aux essences du 2e fractionnement.
	Traitement chimique des deux tiers.	
	2e rectification.	Amylène, etc. Benzine et toluène. Benzine n° 1, à détacher. — n° 2, — Résidu ajouté aux essences du second fractionnement.
3° Essences du second fractionnement.	1re rectification.	Essences jusqu'à 120°, jointes aux produits du premier fractionnement. De 120 à 190°, recueillies séparément. Résidu retourné au goudron.
	Traitement chimique des essences de 120 à 190°.	
	2e rectification.	Benzine et toluène mélangés, ajoutés aux mêmes du premier fractionnement. Benzine à détacher n° 1, jusqu'à 127°. Id. n° 2, jusqu'à 140°. Id. n° 3, jusqu'à 150°. Le résidu retourne aux huiles lourdes des goudrons.

En résumé, les produits commerciaux déjà retirés des fractionnements n° 1 et n° 2, sont :

Benzine pure ou mélanges divers de benzine et de toluène pour couleurs dites d'aniline.

Essence improprement appelée :

Benzine n° 1 pour nettoyage, caoutchouc, etc.
— n° 2.
— n° 3.

La marche du travail que nous venons d'indiquer d'après M. Knab, est en quelque sorte, comme le dit cet habile ingénieur, un cadre théorique parfaitement applicable aux goudrons de houille, riches en essences. Il est clair que ce travail doit être plus ou moins modifié pour

des goudrons pauvres et suivant les circonstances; toutefois on devra toujours être guidé par le principe de la séparation des produits, par la différence de température d'ébullition et par l'élimination des produits alcalins et acides au moyen du traitement par l'acide sulfurique et de la soude caustique.

Essai des goudrons. — Terminons ce chapitre par l'indication des moyens que l'industriel devra employer pour essayer les goudrons, au point de vue de la production des huiles légères et par suite de la benzine.

Pour atteindre ce dernier but, on devra choisir les goudrons les plus légers, les plus fluides, et de préférence ceux obtenus par distillation à une température ménagée, du bog-head ou du cannel-coal.

« Pour juger de la valeur comparative de plusieurs espèces de goudrons sous le rapport de la production des huiles légères, on opère, dit M. E. Kopp (1), de la manière suivante : on distille le goudron (en opérant sur environ 10 litres) dans une cornue ou un alambic en tôle, jusqu'à ce que les vapeurs, au lieu de se condenser en un liquide, commencent à fournir un produit qui, bien refroidi, devient solide ou de consistance butyreuse. Si l'on a soin de bien observer l'instant où l'huile condensée commence à devenir plus lourde que l'eau, et si l'on mesure le volume des liquides huileux plus légers et nageant à la surface de l'eau, la comparaison de ces volumes permet de se prononcer très-approximativement sur la valeur du goudron. Celui qui aura fourni à la distillation le plus de produits huileux plus légers que l'eau sera le meilleur.

» Ou bien l'on rectifie l'huile distillée dans une cornue tubulée en verre placée dans un bain-marie, et en y faisant passer un courant de vapeur d'eau. — Tous les hydrocarbures légers (les essences de houille) distillent facilement dans cette circonstance et se condensent à la surface de l'eau en une couche fluide et limpide dont on détermine le volume. Le goudron qui aura fourni le plus d'huiles volatiles entraînées par la vapeur d'eau et condensées avec elle, sera celui qui aura le plus de valeur. »

(1) *Préparation des matières colorantes artificielles*, par E. Kopp.

CHAPITRE III.

1° EXTRACTION DES BENZINES COMMERCIALES DE L'ESSENCE DE HOUILLE. — 2° SÉPARATION DES DIVERS HYDROCARBURES CONTENUS DANS CES BENZINES.

Procédés MANSFIELD *et* COUPIER.

PREMIÈRE PARTIE.

ESSENCE DE HOUILLE. — Syn. = *Huile légère de houille.* — — *Essence fluide de goudron.* — *Benzine du commerce.* — *Photogène.* — *Hydrocarbure léger.* — *Naphte de houille.* — *Naphte.* — *Huile légère de naphte.* — *Sprit de houille.* — *Coaltar naphta.* — *Crude naphta.* — *Light-oil.*

Nous avons indiqué dans le chapitre précédent comment on obtenait l'*essence de houille*.

La *benzine*, base de la fabrication de l'aniline, est toujours préparée industriellement en l'extrayant soit du goudron de houille, soit, ce qui est le cas le plus général, des produits les plus volatils de la distillation de ce goudron, c'est-à-dire de l'*essence* ou *huile légère de houille*.

L'essence de houille est généralement un liquide jaune ou brun, fluide et d'une densité variant entre 0,90 et 0,95. — Lorsqu'on la rectifie, elle commence ordinairement à entrer en ébullition à 100°, et la température s'élève peu à peu jusqu'à 200 ou 220°.

On doit à *Charles, Blackford*, MANSFIELD (de Clare Hall, Université de Cambridge), la première analyse un peu exacte de l'essence de houille, et le meilleur procédé d'extraction et de purification de la benzine. — C'est cet habile chimiste, malheureusement trop tôt enlevé à la science et à l'industrie, qui démontra le premier que la benzine $C^{12} H^{6}$ était toujours accompagnée de ses homologues, le toluène $C^{14} H^{8}$, le cumène $C^{18} H^{12}$, le cymène $C^{20} H^{4}$. — Nous indiquerons plus loin le mode

de séparation employé par Mansfield. C'est aussi Mansfield qui, le premier, désigna ces hydrocarbures sous les noms de *benzole*, *toluole*, *cumole*, *cymole*.

Les travaux scientifiques et industriels de Mansfield sur ce sujet sont presque entièrement consignés dans sa patente anglaise qui date de 1847 (1).

Plusieurs fois, dans le courant de ce chapitre, nous aurons à analyser cette patente remarquable qui, à tous les points de vue, surtout à ceux des dates et du mérite, remet à leur vraie place bien des procédés proposés depuis 1847 comme nouveaux.

La première fabrication de la benzine commerciale en France, est due à l'initiative de notre regretté maître M. Pelouze. Elle a commencé vers 1856, d'abord dans l'usine de parfumerie de M. Mailly, puis en 1857 à Champerret, sous la raison sociale de M. Collas. Cette première benzine, d'origine française, s'est fait connaître dans le commerce sous le nom de *benzine-Collas*. Elle n'était employée que comme agent de dégraissage des étoffes. Néanmoins, à cette époque, la benzine Collas ne provenait pas entièrement de la fabrication faite à Champerret, sous la direction de M. Pelouze fils, une partie provenait de la fabrique anglaise de M. Fitz Henry.

La fabrique de Champerret étant venue à brûler, a été réinstallée en 1865, à Courbevoie, nº 72, avenue de l'Empereur, où elle est actuellement dirigée par M. Noblet.

Presqu'aussitôt après l'installation de Champerret, M. Zuccani, vers 1858, d'abord à Somain, ensuite en 1862 à St-Denis, monta la fabrication et la rectification de la benzine, et est un de ceux qui s'est le plus et le mieux occupé de cette intéressante question.

(1) La patente anglaise, dans laquelle Mansfield a consigné toutes ses recherches, a été demandée en avril 1847; les lettres-patentes ont été accordées le 11 novembre de la même année, et la patente a été enregistrée le 8 mai 1848, sous le numéro 11,960. — Cette patente a pour titre :

« *Perfectionnements dans la fabrication et l'épuration des substances essentielles et des huiles, et dans leur application à la lumière artificielle et à divers arts utiles, et dans la construction de lampes et de brûleurs propres à la combustion de ces substances.* »

Avant Mansfield, en Angleterre et en France on ne distinguait et on ne séparait dans la distillation du goudron de houille que :

« 1° Les eaux ammoniacales ;

« 2° L'*huile plus lourde que l'eau*, qu'on appelait *huile morte* ;

« 3° Et l'*huile plus légère que l'eau.*

« La première partie de l'huile légère s'appelait seule *naphte*.

« L'huile légère, purifiée par distillation et traitement à l'acide sulfurique concentré, formait ce qu'on appelait en 1847, dans le commerce anglais, le *naphte rectifié de houille*.

« Employant le thermomètre centigrade de Celsius, Mansfield dit que le naphte rectifié de houille, du commerce et de meilleure qualité commence à bouillir vers 90° ; — 1/8 distille avant que, dans la cornue, la température atteigne 100°. — A 160°, la cornue est généralement à sec.

« Le naphte rectifié, seul connu alors (en 1847), ne se solidifie pas à une température inférieure à 20° au-dessous de zéro.

« En 1847 et avant on appréciait la *force* ou degré d'un naphte de houille par la détermination de son poids spécifique, c'est-à-dire par la même méthode que celle employée pour les alcools de vin ou de bois. — D'après Mansfield, cette méthode est complétement fausse.

« Si le naphte rectifié pèse 0,875, on peut être certain qu'il contient de la naphtaline ou quelques autres substances bouillant au-dessus de 200°, ou quelques-unes des impuretés qu'on peut enlever par les acides, et, sous ce rapport, le poids spécifique est un indice de la volatilité du naphte. Mais les huiles essentielles neutres et les matières volatiles qui composent le naphte pur, c'est-à-dire consistant seulement en hydrocarbures, ont toutes à peu près le même poids spécifique, savoir : de 0,85 à 0,87. Et dans la pratique, le poids spécifique du naphte descend rarement au-dessous de 0,86. Or, dans l'état de pureté sous lequel les substances volatiles sont

obtenues par une rectification suffisante pour les besoins usuels, j'ai trouvé que les plus volatiles d'entre elles ont un poids spécifique plus fort que quelques-unes de celles moins volatiles, de façon que ce poids spécifique n'est pas un indice certain de la volatilité du naphte.

J'établis ce fait de peur qu'on ne suppose que les substances volatiles que je produis avec le goudron ou le naphte de houille ne diffèrent pas du naphte ordinaire, ou ne sont pas plus volatiles que lui, parce que le poids spécifique de ces substances peut être le même ou même plus fort que celui du naphte ordinaire.

Le seul mode parfait d'épreuve de la volatilité relative de ces substances, huiles essentielles ou naphtes, c'est la comparaison de leur ébullition, c'est-à-dire, le degré qu'ils marquent quand on y plonge un thermomètre, au moment où ils sont dans un état actif d'ébullition. Ce point d'ébullition, dans les substances de cette force, n'est jamais constant, à moins que les liquides ne soient absolument purs, et cette pureté n'est pas facile à attendre dans la pratique par la séparation des liquides de volatilités différentes dissous les uns dans les autres, comme c'est le cas avec les substances extraites du naphte où le point d'ébullition s'élève continuellement à mesure que le liquide se vaporise.

Les points qu'il s'agit donc particulièrement de noter pour s'assurer de la volatilité de ces liquides, sont d'abord celui où l'ébullition commence, ensuite celui où a lieu le maximum de vaporisation, et enfin celui où tout est vaporisé.

On procède convenablement à cette épreuve dans une petite cornue en verre avec tubulure fermée par un bouchon, à travers lequel passe un thermomètre à mercure en verre, dont la boule est placée au-dessous de la surface du liquide qu'on maintient en ébullition.

On peut aussi évaluer grossièrement, dans quelques cas, la volatilité des hydrocarbures en en plaçant quelques hectogrammes dans une fiole fermée par un bouchon au travers duquel on fait passer deux tubes de 3 millimètres de diamètre intérieur, se terminant l'un au-

dessous, l'autre au-dessus de la surface du liquide, faisant arriver un courant d'air froid qui entre par le premier de ces tubes et s'échappe par l'autre, appliquant une allumette enflammée à l'orifice de ce dernier, et observant l'amplitude et la proportion de la lumière blanche dans la flamme, s'il y en a, qui se montre au-dessus du tube. Je nommerai *fiole d'épreuve* cet appareil, quand je le désignerai par la suite.

Dans quelques cas on peut aussi déterminer la volatilité des hydrocarbures par leur non-inflammabilité quand on approche une allumette emflammée de leur surface. »

Mais la partie, sans contredit, la plus intéressante de la patente de Mansfield, au point de vue historique, est celle où il décrit les divers produits qu'il a le premier extraits, par la distillation du naphte rectifié de houille, et qu'il a le premier définis et nommés, ainsi qu'on peut s'en convaincre par la traduction mot à mot de cette partie de la dite patente :

« Dans la distillation du naphte rectifié du commerce, dit Mansfield, j'obtiens :

« 1° D'abord une huile essentielle, très-volatile, bouillant, pure, vers 60° à 65°, — ne se solidifiant pas à 20° au-dessous de zéro, et possédant une odeur sulfurée ou alliacée assez forte ; « *j'appelle ceci* ALLIOLE. » (This I call alliole) ;

« 2° Une huile essentielle, moins volatile que la précédente qui, pure, bout vers 80°, et se solidifie à zéro degré. — C'est la seule des substances essentielles qui puisse être solidifiée à une température supérieure à 20° au-dessous de zéro, et qui ait une odeur ressemblant à celle des amandes. — « *Je l'appelle* BENZOLE. » (Which I call benzole) ;

« 3° Une substance essentielle qui bout vers 110°, et ne se solidifie pas à 20° au-dessous de zéro, « *laquelle substance « j'appelle* TOLUOLE. » (Which I call toluole) ;

« 4° Une substance moins essentielle et quelque peu huileuse, laquelle bout vers 140°, « *que j'appelle* CUMOLE. » (Which I call cumole) ;

« 5° Une huile qui bout à 170°, « *laquelle j'appelle* CY-« MOLE. » (Which I call cymole) ;

« Les substances essentielles et huiles ci-dessus sont obtenues et fabriquées principalement avec l'huile légère, mais le *cymole* se trouve également dans l'huile lourde de houille ;

« 6° J'ai trouvé, ajoute Mansfield, dans l'huile lourde ou *huile morte* une huile qui, lorsqu'elle est pure, bout vers 240°, et est d'une densité de 900°, « *laquelle j'appelle* « MORTUOLE. »

Mansfield donne le nom de CAMPHOLE à un mélange de *cumole* et de *cymole* qui ne prend pas feu par l'approche d'une allumette enflammée.

Des travaux plus récents de nos chimistes et l'expérience acquise par certains industriels dans la distillation des houilles, sont venus corroborer les faits avancés par Mansfield :

En effet, les essences de houille, de bonne qualité, renferment :

1° Des hydrocarbures neutres liquides, benzine, toluène, cumène, et un peu d'un hydrocarbure solide, la naphtaline.

Dans cette série d'hydrocarbures homologues, les densités diminuent à mesure que l'équivalent et le point d'ébullition augmentent. Cette loi s'applique aussi aux dérivés nitrés, aux alcaloïdes et aux phénols correspondants :

	Densité.	Point d'ébullition.
Benzine........	0 885	80°
Toluène........	0.870	114°
Nitrobenzine......	1.2	213°
Nitrotoluène......	1.18	220°
Aniline.........	1.028	132°
Toluidine........	1.101	198°

2° Des phénols, corps tenant à la fois des alcools et des acides; ce sont : les acides phénique, crésylique ;

3° De très-petites quantités d'alcaloïdes, aniline, picoline, quinoléine.

Pour extraire de ces essences légères les hydrocarbures reconnus utiles à la fabrication des couleurs, dites d'aniline, il faut tout d'abord en séparer les phénols. On obtient cette séparation en battant les huiles légères avec de petites quantités de soude caustique à 40° Baumé ou même plus concentrée. On sépare la couche aqueuse qui contient les phénols en combinaison avec la soude (1); ce battage répété deux fois, débarrasse complétement les huiles légères des phénols qu'elles renferment.

Avant cette opération, certains fabricants enlèvent aux huiles légères leurs alcaloïdes, au moyen d'un battage rapide avec une faible proportion d'acide sulfurique.

Ces lavages doivent être terminés avant de faire de nouvelles rectifications, car la naphtaline, disent MM. Depouilly frères (2), se sépare beaucoup mieux à une redistillation, quand on opère sur des huiles neutres.

Les huiles légères, ainsi débarrassées de leurs acides et de leurs alcaloïdes, sont soumises à une rectification ayant pour objet de séparer la benzine et le toluène des hydrocarbures homologues liquides qui les accompagnent. — Pour cette distillation, on peut utiliser avec avantage, en les modifiant légèrement, tous les appareils si perfectionnés dont on fait usage pour la distillation et la rectification des alcools, comme, par exemple, les appareils Laugier, Cellier-Blumenthal, Derosne, Dubrunfaut, etc.

La rectification se fait quelquefois à l'aide d'un courant de vapeur d'eau qui entraîne les parties les plus volatiles.

On recueille tout ce qui passe entre 80° et 120°; et c'est cette portion qui est livrée au commerce sous le nom de *benzol* et qui sert à la fabrication des *anilines* commerciales.

(1) Cette solution sodique d'acide phénique, est la base de l'invention nouvelle de M. Bobœuf. — Elle porte le nom de *phénol-Bobœuf*... et guérit... tous les maux!

(2) *Fabrication et propriétés des couleurs d'aniline et des corps servant à leur préparation.* Mémoire de MM. Depouilly frères, présenté à la Société industrielle de Mulhouse, dans sa séance du 31 mai 1865.

Quelques fabricants redistillent ces benzines, afin d'avoir un produit plus blanc et de meilleure apparence, mais dont la composition n'est pas plus fixe qu'avant la rectification.

La valeur de la benzine employée comme source d'aniline et de produits colorés, dépend en grande partie de la méthode employée pour la purifier.

Le point d'ébullition de la benzine commerciale varie de 80° à 120° et même 130°.

On trouve dans le commerce trois sortes de benzines dont les points d'ébullition sont complétement différents, ainsi que nous l'avons démontré (1).

1°	Une benzine	très-légère	bouillant	de 80 à 100°.
2°	id.	légère	id.	de 100 à 120°.
3°	id.	lourde	id.	de 120 à 140°.

Elles se composent de parabenzine, de benzine, de toluène, de xylène, de cumène et d'autres hydrocarbures non encore étudiés.

Ces trois benzines possèdent des caractères chimiques différents qui permettent, ainsi que nous le démontrerons dans le chapitre V, de les distinguer les unes des autres, autrement que par l'examen de leurs points d'ébullition.

D'après MM. Depouilly frères, le benzol se vend généralement avec un titre de distillation fixé à l'avance ; soit à 90 0/0, soit à 25, 50 ou 60 0/0, c'est-à-dire 90, ou 25, ou 50, ou 60 0/0 distillant au-dessous de 100 degrés.

TRAVAIL DE M. POINSOT.— A propos des ventes des benzines commerciales, nous croyons devoir faire connaître sur ce sujet un travail très-intéressant et inédit (2), dû à M. Poinsot, répétiteur de chimie industrielle à l'Ecole centrale des Arts et Manufactures.

(1) Voir le *Mémoire sur l'analyse des benzines, des nitrobenzines et des anilines du commerce*, par Théodore Château. (Bulletin de la Société industrielle de Mulhouse, tome 32, page 92.)

(2) Ce travail autographié, intitulé : « *Avis en réponse aux questions posées par M. Holliday,* » — daté du 15 mars 1864, nous a été communiqué par M. Sydney-Langlois, ancien fabricant d'aniline.

« C'est un fait reconnu en physique, dit M. Poinsot, qu'un mélange de deux liquides, dont les points d'ébullition sont différents, commence à distiller ou à bouillir à des températures variables suivant les proportions du mélange, et que, pour les *mêmes proportions*, la température d'ébullition est toujours la même. — Ainsi, il existe un appareil connu sous le nom d'*ébullioscope*, établi sur ce principe, et ayant pour but de déterminer la quantité d'alcool contenu dans un liquide formé d'eau et d'alcool.

« L'alcool pur bout à 79°, l'eau à 100°, et les mélanges d'eau et d'alcool, dans des proportions variables, distillent à des températures variant également avec la proportion du mélange, mais constantes pour une même proportion.

« Cette loi physique devait nécessairement s'appliquer aux mélanges complexes qui constituent les benzines; c'est cette loi que nous avons cherché à déterminer par les expériences suivantes. »

Ici M. Poinsot relate les expériences qu'il a faites sur la benzine, sur la nature de laquelle il était consulté.

« Afin de mieux préciser cette loi (la loi ci-dessus), nous donnerons, dit M. Poinsot, un tableau de différentes expériences faites sur des benzines de diverses provenances, tableau indiquant les températures initiales d'ébullition et les centièmes distillés jusqu'à 100°, et de 100 à 120°.

Température initiale d'ébullition.	Centièmes distillés jusqu'à 100°.	Centièmes distillés de 100° à 120°.
80°	87.50	12.50
82°	82.69	15 18
82°	87.90	9.00
»	88.50	8.40
85°	73.00	20.90
»	73.30	21.20
89°	49.40	40 55
90°	47.15	40.24
90°	55.44	36.50

« Si nous cherchons, des expériences qui précèdent, à déduire une loi sur la manière dont les benzines se comportent à l'ébullition, tant sous le rapport de la température initiale d'ébullition que sous celui du fractionnement des produits entre des températures déterminées, nous reconnaissons qu'il y a une liaison certaine entre ces deux propriétés, de telle sorte que si l'on connaît la température initiale d'ébullition d'une benzine, on peut d'avance, et à quelques centièmes près, fixer les quantités en centièmes qui distilleront entre des températures données, et réciproquement. Les centièmes de benzine devant distiller jusqu'à une certaine limite de température étant inconnus, on pourra en déduire la température à laquelle devra commencer l'ébullition.

Si, d'après les lois provenant de l'étude des expériences précédentes, nous cherchons quelle interprétation il faut donner aux termes du marché, « la qualité est garantie par le vendeur devant donner en une seule distillation continue, le thermomètre plongeant dans la benzine en essai à deux centimètres du fond de la cornue,

« 1° 50 0/0 de 80 à 100° centésimaux;

« 2° 40 à 45 0/0 de 100 à 120°.

« Nous sommes forcément conduits à admettre que le mot *de* ne peut signifier *à partir de*, car le marché serait inexécutable et demanderait la livraison d'un produit impossible, puisqu'il devrait posséder des propriétés contraires à celles qui résultent des lois naturelles.

« Le marché, en effet, détermine deux choses bien nettes : 1° une proportion de 50 0/0 de liquide qui devra distiller avant 100°, et 2° une portion de 40 à 45 0/0, qui devra ensuite passer entre 100 et 120° ; mais si nous prenons un liquide dont l'ébullition commence à 80° et même à 82°, nous voyons qu'un semblable liquide donnera à la distillation jusqu'à 100° de 83 à 88 0/0, et, par conséquent, qu'il ne pourra jamais donner 40 à 45 0/0 de 100° à 120°.

« Il est donc indispensable que la benzine, qui devra remplir la deuxième condition du marché, ait une température initiale d'ébullition supérieure à 80° et même

85°, car nous voyons que les liquides qui ont une température initiale d'ébullition supérieure à 85° laissent distiller 73 0/0 jusqu'à 100° ; et les liquides capables de satisfaire aux deux conditions du marché, c'est-à-dire, donner 50 0/0 de produits distillant avant 100° et 40 à 45 de 100° à 120°, doivent nécessairement commencer à bouillir dans le voisinage de 90°. Ils ne pourraient jamais commencer à bouillir à 80°.

« Nous déclarons donc, conclut M. Poinsot, qu'une benzine qui commencerait à distiller à 80° donnerait plus de 50 0/0 distillant jusqu'à 100°, qu'elle donnerait environ 82 à 88 ; et qu'une benzine qui devrait contenir 40 à 45 de produits distillant de 100° à 120°, après avoir donné 50 0/0 jusqu'à 100° ne pourrait commencer à bouillir à 80°, mais seulement vers 90°. Pour qu'il en soit autrement, il faudrait qu'il y eût dans cette benzine des produits différents des carbures de la houille. »

Travaux de M. Warren. — Terminons cette première partie par quelques renseignements sur les *points d'ébullition des hydrocarbures volatils*, renseignements que nous extrayons d'un mémoire fort important sur ce sujet, et dû à M. C.-M. Warren (1).

Les expériences de M. Warren paraissent avoir été faites avec beaucoup de soins et d'exactitude; on peut en tirer cette conclusion importante que l'élévation d'ébullition par l'introduction de $C^2 H^2$ dans la formule d'un hydrocarbure est très-approximativement 30° centigrades.

Les formules sont exprimées en équivalents d'après l'ancienne notation :

A est la formule,

B, le point d'ébullition,

(1) *Chemical News*, 16 février 1866, n° 324, page 74. — Traduction de M. E. Kopp.

Voir, à propos de ce travail, le « *Nouveau procédé de condensation fractionnée, applicable à la séparation de substances ne présentant que de légères différences dans leurs points d'ébullition, par M.* C.-M. Warren, travail très-remarquable, traduit par M. E. Kopp, et publié dans le *Moniteur scientifique*, t. 9, année 1867, 253e liv., p. 576.

C, la différence entre les points d'ébullition,

D, la différence de température observée depuis le commencement de la distillation jusqu'à la fin, ou, en d'autres termes, la limite de température entre laquelle toute la matière a distillé.

I. Hydrocarbures obtenus avec la houille (Albert coal).

Première série (incomplète).

A	B	C	D
$C^{10}H^{12}$	0°0	0°0	0°0
$C^{12}H^{14}$	59°9	0°0	1°5
$C^{14}H^{16}$	90°6	30°7	0°5
$C^{16}H^{18}$	119°7	29°1	0°5

$$\frac{59^\circ 8}{2} = 29^\circ 9$$

Deuxième série (incomplète).

A	B	C	D
$C^{12}H^{14}$	68°0	0°0	0°0
$C^{14}H^{16}$	98°5	30°5	1°0
$C^{16}H^{18}$	125°1	26°6	0°6

$$\frac{57^\circ 1}{2} = 28^\circ 6$$

II. Hydrocarbures extraits du goudron de houille.

	A	B	C	D
Benzol . .	$C^{12}H^{6}$	80°0	0°0	0°8
Toluol . .	$C^{14}H^{8}$	110°3	30°3	0°7
Xylol . . .	$C^{16}H^{10}$	139°8	29°5	0°4
Isocumol .	$C^{18}H^{12}$	169°9	30°1	1°0

$$\frac{89^\circ 9}{3} = 29^\circ 97$$

III. CUMOL PRÉPARÉ AVEC L'ACIDE CUMINIQUE ET CYMOL EXTRAIT DE L'ESSENCE DE CUMIN.

Cumol . . .	$C^{13}H^{12}$	151°1	0°0	3°6
Cymol . . .	$C^{20}H^{14}$	179°6	28°5	1°2

La même loi, trouvée par M. Warren, pour les points d'ébullition des hydrocarbures dérivés des goudrons de houille, s'applique aux composés nitrés et aux alcaloïdes dérivés de la série du benzol :

IV. COMPOSÉS NITRÉS DÉRIVÉS DES HYDROCARBURES DE LA SÉRIE DU BENZOL.

	A	B	C
Nitrobenzol . . .	$C^{12}H^{5}AzO^{4}$	212°1	0°0
Nitrotoluol. . . .	$C^{14}H^{7}AzO^{4}$	225°9	13°8
Nitroxylol	$C^{16}H^{9}AzO^{4}$	239°3	13°4
Nitroisocumol. .	$C^{18}H^{11}AzO^{4}$	0°0	0°0

V. ALCALOÏDES DÉRIVÉS DE LA SÉRIE DU BENZOL.

Aniline	$C^{12}H^{7}Az$	184°6	0°0
Toluidine.	$C^{14}H^{9}Az$	201°7	17°1
Xylidine..	$C^{16}H^{11}Az$	216°0	0°0
Isocumidine.. . . .	$C^{18}H^{13}Az$	0°0	0°0

Ces données de M. Warren corrigent celles publiées antérieurement par M. Church et réduisent de 5 à 4 les membres de la série du benzol.

DEUXIÈME PARTIE.

Séparation des divers hydrocarbures contenus dans les benzines commerciales.

Tous les industriels et tous les chimistes compétents qui se sont occupés de la fabrication des nitrobenzines, des anilines et des couleurs dérivées de ces dernières, ont constamment remarqué les plus grandes irrégularités dans les diverses opérations que l'on fait subir aux benzines commerciales.

« Ces irrégularités, dit avec raison M. Coupier, dans

les préliminaires de ses travaux (1), se font sentir sur la durée des transformations, sur la quantité des réactifs qu'elles demandent, sur le rendement et la qualité des produits.

« Ainsi, dans la fabrication de la nitrobenzine avec les benzines du commerce, il y a toujours formation de goudron, dont la quantité varie de 12 à 16 0/0, formation de plusieurs acides parmi lesquels se trouve l'acide paranitrobenzoïque de M. Fischer, acides solubles dans l'eau et qui passent avec les eaux de lavage de la nitrobenzine, ce qui fait que les meilleures benzines ne rendent jamais plus de 125 à 135 0/0 de nitrobenzine impure. »

Dans la fabrication de l'aniline, par la réduction de la nitrobenzine, il y a toujours formation d'alcaloïdes particuliers différents de l'aniline, formation de goudron, et souvent décomposition d'une partie de l'aniline déjà formée en benzine et en ammoniaque ; — « en sorte, que les rendements en aniline sont toujours très-faibles et très-variables. »

Enfin, dans les fabrications des couleurs violettes et rouges, ces irrégularités se reproduisent :

Formation de matières goudronneuses qui ne proviennent que des substances étrangères aux carbures générateurs de la couleur, et qui rendent très-difficile la purification des couleurs brutes obtenues. — « Aussi, les rendements en matière colorante varient entre 50 et 75 0/0 (violet en pâte) de richesse et de nuance fort irrégulières (2). »

Dans la fabrication du rouge d'aniline, les mêmes inconvénients se reproduisent exactement. Il résulte des travaux de M. Hofmann que pour obtenir de la fuchsine, il faut opérer sur un mélange d'aniline et de toluidine, et que le ton, la richesse et le rendement de la couleur va-

(1) *De l'utilité de la séparation des différents hydrocarbures contenus dans les benzines commerciales employées à la fabrication de la matière colorante*, par J.-Th. Coupier, fabricant de produits chimiques à Poissy. (*Moniteur scientifique* du Dr. Quesneville; 1865, t. 7, page 170.)

(2) Mémoire de J.-Th. Coupier, déjà cité.

rient suivant les proportions des deux bases qui entrent dans le mélange. — Or, comment se rendre compte d'une semblable fabrication par l'emploi des anilines commerciales, qui, outre l'aniline et la toluidine qu'elles contiennent en proportions très-variables, renferment encore d'autres bases et d'autres corps complétement inertes dans les réactions ? »

De pareils résultats proviennent évidemment de ce que les industriels ne peuvent pas se rendre compte, même d'une manière approximative, de la composition de la nitrobenzine et de l'aniline, faute d'un moyen pratique de dosage (1).

(1) Voici ce que nous disions à ce sujet, en 1862 : — Nous extrayons le passage suivant de notre Mémoire sur l'*analyse des benzines, nitrobenzines et anilines* du commerce, présenté à la Société industrielle de Mulhouse, en février 1862.

« . . . . . Mais pour arriver à la production des couleurs rouges, violettes et bleues, le point de départ n'est-il que la benzine pure, et le point d'arrivée n'est-il que l'aniline pure ?

« Prenons la benzine : — On donne ce nom, dans le commerce, à l'ensemble de tous les carbures d'hydrogène liquides légers, extraits du goudron de houille, par voie de distillation sèche de ce produit ; en réalité, cette benzine est un mélange de carbures d'hydrogène distillant à des degrés différents.

« Aussi, les fabricants de benzine livrent-ils au commerce trois sortes de benzine :

« Une légère, distillant de 80 à 100° ; une autre de 100 à 120° ; enfin, une troisième de 120 à 140°. Peut-on admettre que ces trois carbures aient la même composition ? évidemment non.

« . . . . . J'arrive à la distillation fractionnée : cette opération, telle qu'elle se fait dans l'industrie, sépare-t-elle exactement tous les corps, et les liquides carburés retirés peuvent-ils représenter de la benzine pure ? Non.

« Les produits qui passent de 80 à 100°, contiennent évidemment la plus grande partie de la benzine ; ceux qui passent de 100 à 120°, renferment une grande partie de toluène et peu de benzine ; enfin, les liquides passant de 120 à 140°, peuvent renfermer les produits précédents, et surtout, cette fois, du cumène. De plus, les autres produits, soit les alcalis huileux (aniline, etc.), soit les hydrocarbures solides, sont entraînés dans la distillation, quoique leur point d'ébullition soit de beaucoup supérieur à celui du carbure qui distille, et cet

Tout dépend donc des benzines.

Telles qu'elles sont livrées par le commerce, les benzines sont donc toutes un mélange dans des proportions extrêmement variables des corps suivants, que Mansfield a séparés le premier.

Un produit, très-léger, ayant une odeur alliacée, qu'il a appelé *allyole*, distillant au-dessous de 70°.

La *benzine*, qu'il a désignée sous le nom de *benzole*, distillant de 80 à 81°.

Le *toluène*, qu'il a désigné sous le nom de *toluole*, distillant de 110 à 111°.

Le *xylène*, distillant de 128 à 130°.

Le *cumène*, que Mansfield a appelé *cumole*, distillant à 151°.

Le *cymène*, qu'il a appelé *cymole*, distillant à 175°.

De plus, malgré tous les traitements antérieurs qu'elles peuvent avoir subis, elles renferment toutes des proportions plus ou moins considérables (quelquefois 10 0/0), de naphtaline et autres carbures solides, distillant à 120° et au-delà et qui ont été entraînés dans la distillation par leur grande solubilité dans les huiles légères.

Pendant ces dernières années, le *benzol* à 90 0/0 a été

entraînement, on le sait, croît avec la rapidité de la distillation. Ce qui vient à l'appui de ce fait, c'est que si l'on soumet aux mêmes réactions, dans les mêmes conditions, les mêmes carbures fractionnés avec soin dans le laboratoire, ou fractionnés dans l'industrie, on est loin d'obtenir les mêmes caractères.

« Pourquoi ces différences? parce que l'industriel a intérêt à livrer rapidement la benzine, et qu'il sait que 1 ou 2 degrés, en plus ou en moins, 3 ou 4 degrés même, n'empêcheront pas le composé nitré, dit *nitrobenzine*, de se produire, et que l'*aniline* faite avec cette nitrobenzine, n'en donnera pas moins du violet ou du rouge.

« En résumé, pour ce qui concerne la benzine, on ne fabrique pas de benzine pure, et cependant, les trois benzines servent dans la fabrication de la nitrobenzine, par suite de l'aniline, et cette aniline donne des couleurs violettes ou rouges.

« Ces benzines du commerce sont différentes les unes des autres, non-seulement par leur point d'ébullition, mais encore par leurs caractères chimiques, ainsi qu'on peut s'en assurer par l'examen des réactions contenues dans la deuxième partie de ce mémoire. »

le plus employé ; mais, depuis quelque temps, on a reconnu que l'aniline faite avec le benzol à 60° était beaucoup plus avantageuse pour la quantité de matières colorantes obtenues.

Or, il a été constaté que ces benzols étaient composés presque exclusivement de deux carbures, la *benzine* et le *toluène*.

M. J.-Th. Coupier, en traitant ces benzols préférés, dans son appareil séparateur, leur a trouvé la composition suivante :

56 à 60 0/0 de benzine ;

13 à 18 0/0 de toluène ;

5 à 6 0/0 de xylène ; et le reste d'huiles lourdes, cumène, etc.

D'autre part, dans la fabrication des couleurs dites d'aniline, la pratique indique, comme fournissant les meilleurs résultats, et comme beauté et comme qualité, tant pour le violet que pour le rouge, un mélange de 70 0/0 de toluidine et de 30 0/0 d'aniline ; c'est-à-dire, 2 équivalents de l'une et 1 équivalent de l'autre. — Ces proportions sont théoriquement d'accord, comme nous le verrons plus tard, avec la formule donnée par M. Hofmann à la rosaniline.

Le but qu'on doit se proposer est donc d'arriver à une aniline industrielle composée comme ci-dessus.

Or, la distillation fractionnée de l'aniline commerciale, pour arriver à ce résultat, est une opération difficile.

La distillation des nitrobenzines est non-seulement dangereuse, mais ruineuse.

Il vaut donc mieux chercher à séparer les hydrocarbures qui servent à la fabrication de l'aniline. Quoique cette opération ne soit pas faite généralement dans les fabriques, il nous semble qu'elle est la seule rationnelle, pour l'obtention d'une aniline ayant une composition constante. Cette composition doit, en un mot, être le but des recherches, et amènera de grands progrès dans la fabrication des couleurs d'aniline, tout en donnant certainement la clef de la formation théorique de ces couleurs.

Procédé de Mansfield. — Le premier moyen de séparation des hydrocarbures est dû, ainsi que nous l'avons déjà dit, à Mansfield, qui, en 1848 et 1849, a créé industriellement les hydrocarbures de la houille et leurs dérivés; il en a indiqué un grand nombre d'applications. Ce travail lui a coûté la vie (1).

Le procédé de Mansfield, pour obtenir une benzine sensiblement pure et bouillant à 80 ou 81°, est très-simple et rappelle, ainsi qu'il le dit lui-même dans sa patente, ceux qui sont en usage pour la rectification de l'alcool.

Mansfield « opère ses distillations fractionnées dans une cornue chauffée soit à feu nu, soit par la vapeur, soit par un serpentin. »

La figure 3 donne l'épure grosso-modo de l'appareil employé par Mansfield.

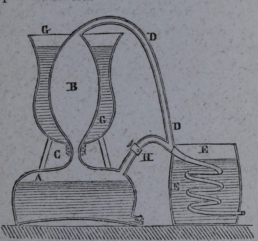


Fig. 3.

Cet appareil se compose, comme on le voit, d'une chaudière A qu'on charge d'essence légère épurée ; les vapeurs se rendent par un col ascendant C dans un vase

(1) C'est en 1855 que Mansfield est mort des suites de brûlures occasionnées par l'explosion d'appareils dans son laboratoire, en faisant des mélanges d'acide nitrique et d'essence de houille.

en métal B de forme ovoïde, et de là, par un col de cygne D, dans un serpentin descendant E. — Le vase ovoïde ou tête de cornue est entouré d'un vase ouvert G rempli d'eau froide qu'on ne renouvelle pas, le serpentin, au contraire, est constamment refroidi.

Le serpentin E communique aussi directement avec la chaudière, par un col de cygne H, sur lequel vient se souder l'autre col de cygne (1).

La chaudière étant au 4/5 remplie d'hydrocarbure léger, on chauffe pour porter le liquide à l'ébullition.

Quand l'huile légère contenue dans la chaudière commence à bouillir, la vapeur, rencontrant la surface froide du vase supérieur D, se condense. Les gouttes retombent continuellement dans la cornue. Chaque atome de vapeur condensé produit du calorique, de sorte que l'eau du récipient extérieur G s'échauffe rapidement et atteint bientôt le point d'ébullition de la benzine. Cette dernière distille alors, tandis que le toluène est encore presque entièrement condensé.

La benzine continue à distiller jusqu'à ce qu'elle soit épuisée, et la température du vase réfrigérant monte jusqu'à l'ébullition.

A première vue, on croirait que l'eau bouillante, échauffant l'appareil, permettrait aux vapeurs de passer; mais, au contraire, l'ébullition de l'eau refroidit considérablement les vapeurs; et plus l'eau bout, plus elle condense de vapeur, ou inversement. (Il va sans dire que si l'eau bouillante du récipient G vient à diminuer sensiblement par suite de l'évaporation, on la remplacerait au fur et à mesure par de l'eau presque bouillante).

A ce moment, la distillation doit cesser. Il ne reste dans la cornue aucun liquide qui n'ait un point d'ébullition supérieur à celui de l'eau, et quand les vapeurs arrivent au contact du vase entouré d'eau chaude, elles ne peuvent que continuer à chauffer l'eau, et retombent d'où elles viennent.

(1) Voir l'*Appendice*, note n° 1.

En répétant la rectification dans un appareil semblable, mais dont le rectificateur est entouré d'eau à 80°, et maintenu à cette température, on isolera de la benzine assez pure.

Enfin, en refroidissant le liquide au-dessous de zéro, on déterminera la solidification de la benzine et l'expression permettra de l'isoler complétement des hydrocarbures liquides qui l'accompagnent (1).

On le voit, ce mode de séparation complète de la benzine, adopté par Mansfield, est basé sur le point d'ébullition de l'eau, intermédiaire, comme on le sait, entre celui de la benzine 80° et celui du toluène 114°.

Quoique Mansfield, avec son appareil ou ses appareils, ait obtenu la séparation complète des principaux hydrocarbures de l'essence de houille, il n'avait pour but que de séparer la benzine, ce qu'il a obtenu avec le plus heureux succès.

Il serait facile de modifier l'opération pour arriver à une séparation semblable du toluène; il suffirait, une fois la benzine séparée, de remplacer l'eau par un liquide, une dissolution saline, par exemple, maintenu à niveau constant, dont le point d'ébullition serait intermédiaire entre celui du toluène et celui du xylène (2).

Mansfield, ainsi qu'on peut s'en convaincre en lisant sa patente, avait pensé aussi à opérer la séparation de la benzine avec les appareils employés à la rectification des alcools. Plusieurs brevets ont été pris dans cette même idée, entre autres celui de M. Th. Coupier.

Procédé de M. J.-Th. Coupier (de Poissy).—M. Th. Coupier, il faut le reconnaître, est le premier qui ait réalisé *industriellement* la séparation de la benzine et du toluène dans un appareil ingénieux breveté par lui.

Les essences légères, traitées par M. Coupier, sont d'abord épurées, « quels que soient leur état et leur compo-

(1) Extrait du *Traité des matières colorantes*, de M. P. Schutzenberger.

(2) Mémoire de MM. Depouilly frères, déjà cité.

sition, ensuite elles sont traitées dans un appareil distillatoire spécial, suivi d'un séparateur alimenté par un liquide maintenu constamment à quelques degrés au-dessous de la température d'ébullition de l'hydrocarbure que l'on fractionne (1). »

OBSERVATIONS DE M. KNAB. — A propos des appareils employés par plusieurs manufacturiers pour obtenir la séparation nette des divers hydrocarbures contenus dans les benzines commerciales, M. C. Knab fait les observations suivantes qui nous paraissent devoir être prises en sérieuse considération.

« Ces appareils, dit M. Knab, se composent de plusieurs alambics successifs, dont le premier seul est chauffé par un foyer. Les vapeurs de cette première chaudière vont se condenser dans une seconde moins grande, dont la température ne tarde pas à s'élever à un degré suffisant pour qu'une partie des huiles condensées, arrivant à leur point d'ébullition, se dégagent à nouveau pour se condenser dans une troisième chaudière; le même effet se produisant bientôt dans celle-ci, une nouvelle fraction d'essence s'évapore pour aller se condenser dans une quatrième. Le système se complète par un serpentin réfrigérant qui condense définitivement les essences les plus volatiles.

« On a donc avec 4 chaudières et un serpentin des produits fractionnés en 5 essences de plus en plus volatiles. Mais ces moyens ingénieux, que l'on peut varier à l'infini, ne me paraissent pas avoir d'importance, par plusieurs raisons :

« D'abord les essences sont dans des proportions très-diverses, en sorte que telle essence bouillant à basse température peut être plus abondante que telle autre à

(1) Mémoire de M. Coupier. — Sur la fabrication des couleurs dérivées du goudron de houille. — (Société industrielle de Mulhouse ; séance du 25 avril 1866.)

Le brevet de M. Coupier est du 4 avril 1863, — n° 58085, avec addition du 21 décembre 1864 ; — le titre est : « Mode de séparation des hydrocarbures complexes de toute nature et de leurs dérivés. »

un point d'ébullition plus élevé, et qui, par conséquent, ne sera pas en quantité suffisante pour que la chaleur de condensation fasse évaporer la première.

« Ensuite, il est impossible qu'une séparation spontanée se fasse bien ainsi ; on aura toujours des mélanges d'essences qu'il faudra séparer par une rectification définitive, le thermomètre à la main.

« L'alambic unique, d'une dimension suffisante, me paraît devoir suffire aux besoins de l'industrie ; car avec un thermomètre plongé dans les vapeurs, assez loin du niveau du liquide, on aura toujours un moyen suffisamment exact pour fractionner les produits, en dirigeant simplement les essences condensées d'un réservoir à un autre réservoir spécial, chaque fois que la température indiquée par le thermomètre motivera le fractionnement.

« Comme économie de combustible, ce qui serait pratique serait d'utiliser la chaleur de condensation des essences de première rectification, pour opérer la seconde rectification desdites essences, devenues plus volatiles par la séparation de l'acide phénique et le traitement à l'acide sulfurique. On éviterait l'emploi de la vapeur d'eau à haute pression, tout en conservant le fractionnement suivant les indications du thermomètre (1). »

Quoi qu'il en soit, la benzine et le toluène de M. Coupier offrent tous les caractères de corps chimiquement purs ; le point d'ébullition est aussi constant qu'on peut le désirer. Voici à ce sujet quelques indications que nous extrayons du rapport de M. A. Rosenstiehl, sur les travaux de M. Coupier :

« On a soumis ces corps (la benzine et le toluène) à la distillation, thermomètre dans la vapeur, et on a recueilli les produits condensés dans des éprouvettes graduées, pour mesurer le liquide distillé pour chaque degré du thermomètre. Voici les résultats obtenus :

(1) M. C. Knab — travail déjà cité.

Benzine,	de 79°5 à 81°, il passe	87	pour 100 de produit total.
—	de 81°5 à 82°	—	8	——
—	de 82° à 82°5	—	5	——
			100	
Toluène,	de 109° à 110°	—	5	——
—	de 110° à 111°	—	83	——
—	de 111° à 112°	—	10	——
—	de 112° à 112°5	—	2	——

« Les points d'ébullition de la benzine et du toluène varient suivant les auteurs qui se sont occupés de ces hydrocarbures; cependant, il est généralement admis que la benzine distille de 80°.5 à 81°.5, et le toluène de 110° à 111°.5.

« Au premier abord, il semblerait que des produits chimiquement purs devraient avoir un point d'ébullition absolument constant pendant toute la durée d'une distillation; cependant toutes les personnes qui ont eu l'occasion de déterminer des points d'ébullition, ont dû remarquer que ce cas limite ne se réalise jamais : les distillations précédentes ont été faites dans une cornue en verre, plongeant dans un bain d'huile; or, au moment où le liquide entre en ébullition, le thermomètre n'est pas encore en équilibre de température avec la vapeur, ses indications sont trop faibles; quand le régime est établi, il reste stationnaire pendant que la plus grande partie du liquide distille; vers la fin de la distillation un phénomène inverse se produit : l'influence de l'enceinte, qui est à une température plus élevée que la vapeur, produit un suréchauffement de ces dernières, qui est immédiatement indiqué par le thermomètre; telles sont les causes pour lesquelles la distillation d'un produit pur commence à une température un peu au-dessous de celle de son véritable point d'ébullition et se termine un peu au-dessus. — Il reste alors à établir pour la benzine et le toluène purs quelle peut être la limite de l'erreur occasionnée par ces faits physiques. »

« On a fait, dit M. Rosenstiehl, un mélange de 95 parties de toluène pur et 5 parties de benzine pure, et on a soumis à la distillation.

Voici les chiffres obtenus :

De 103° à 109°,	il passe	34	pour 100.
109° à 110°,	—	20	—
110° à 111°,	—	36	—
111° à 112°,	—	10	—
		100	

« Un mélange de 99 parties toluène pur et 1 partie benzine pure a donné dans les mêmes conditions :

De 107° à 109°,	il passe	11	pour 100.
109° à 110°,	—	18	—
110° à 111°,	—	68	—
111° à 112°,	—	10	—

« Comme l'addition de si faibles quantités de benzine amène un tel trouble dans la distillation, qu'elle avance le point d'ébullition initial de 2°, et donne à 110° une différence de 17 0/0, on peut conclure que la benzine et le toluène de M. J.-Th. Coupier sont au plus mélangés de millièmes d'hydrocarbures.

« L'argument le plus puissant qu'on puisse invoquer pour prouver la pureté de la benzine telle que M. Coupier la livre au commerce, c'est qu'elle est entièrement cristallisable; il est vrai que cet argument nous manque pour le toluène; mais puisque la condensation fractionnée donne de la benzine pure, il est permis de conclure par analogie qu'elle peut aussi produire du toluène pur. »

Avec ces hydrocarbures ainsi obtenus, M. Coupier prépare des anilines et des toluidines très-sensiblement pures, dont nous parlerons dans le Livre V.

Passons maintenant à l'examen des caractères, à l'état de pureté des principaux hydrocarbures que la chimie a extrait des goudrons de houille.

CHAPITRE IV.

HISTOIRE, PRÉPARATION ET CARACTÈRES, A L'ÉTAT DE PURETÉ, DES PRINCIPAUX CARBURES D'HYDROGÈNE PROVENANT DE LA DISTILLATION SÈCHE DU GOUDRON DE HOUILLE, ETC.

Nous avons dit que le goudron de houille était actuellement la seule source industrielle de l'aniline et de ses congénères. Le goudron ou coaltar renferme, comme nous l'avons dit, un nombre considérable de produits divers qui, tous, ne sont même pas déterminés avec certitude, malgré les importants travaux dirigés dans ce sens.

Dans le chapitre premier de ce livre III, nous avons indiqué d'après M. Parisel les divers produits obtenus par voie de distillation sèche des substances minérales (combustibles minéraux), végétales et animales.

Voici, sous une autre forme et d'après M. Hofmann (1), la liste des corps qui prennent naissance pendant la décomposition sèche de la houille. Les gaz, l'eau et l'ammoniaque carbonatée exceptés, ils font tous partie constitutive du goudron. — On peut les diviser en :

(1) *Sur les couleurs mauve et Magenta.* — Leçon faite par M. Hofmann, le 11 avril 1862, à l'institution royale de la Grande-Bretagne ; traduite par M. E. Kopp. (Moniteur scientifique. Tome IV, 138e livr., 15 septembre 1862.)

PRODUITS DE LA DISTILLATION DE LA HOUILLE.

(D'après M. A.-W. Hofmann.)

NOMS DES PRODUITS.	FORMULES (1).	POINT d'ébullition.
1° HYDROCARBURES GAZEUX, LIQUIDES OU SOLIDES A LA TEMPÉRATURE ORDINAIRE.		
* Hydrogène	H H	
* Gaz des marais, ou hydrure de méthyle	$C\ H^3\ H$	
Hydrure d'hexyle	$C^6\ H^{13}\ H$	
Hydrure d'octyle	$C^8\ H^{17}\ H$	
Hydrure de décyle	$C^{10}\ H^{21}\ H$	
* Gaz oléfiant, ou éthylène	$C^{12}H^4$	
* Propylène, ou tétrylène	$C^3\ H^6$	
Caproylène, ou hexylène	$C^6\ H^{12}$	55°
Œnanthylène ou heptylène	$C^7\ H^{14}$	
* Paraffine	$C^n\ H^{2n}$ (?)	
Acétylène	$C^2\ H^2$	
* *Benzine* ou *benzol*	$C^6\ H^6$	80°
* *Parabenzine* ou *parabenzol.*	$C^6\ H^6$	97°5
* *Toluène* ou *toluol*	$C^7\ H^8$	114°
* *Xylène* ou *xylol*	$C^8\ H^{10}$	126°
* *Cumène* ou *cumol*	$C^9\ H^{12}$	150°
* *Cymène* ou *cymol*	$C^{10}H^{14}$	175°
* *Naphtaline*	$C^{10}H^8$	212°
* Paranaphtaline ou anthracène	$C^{14}H^{10}$	
* Chrysène	$C^6\ H^4$ (?)	
* Pyrène	$C^{15}H^4$	
Eupione ou eupion	?	

(1) Les équivalents employés sont H = 1 ; O = 16 ; S = 32 ; C = 12 ; Az = 14 ; Cl = 35,5, etc.

PRODUITS DE LA DISTILLATION DE LA HOUILLE (*Suite*).

NOMS DES PRODUITS.	FORMULES.	POINT d'ébullition.
2° COMPOSÉS OXYGÉNÉS NON AZOTÉS, OU SULFURÉS.		
* Eau.	H^2O ou $\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O$	100°
* Hydrogène sulfuré.	H^2S ou $\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}S$	
* Acide hydrosulfocyanique (acide sulfocyanhydrique). .	$\left.\begin{matrix}C\,Az\\H\end{matrix}\right\}S$	
* Oxyde de carbone.	CO	
* Acide carbonique	CO^2	
* Bisulfure de carbone.	CS^3	47°
* Acide sulfureux anhydre . .	SO^2	10°
* Acide acétique	$\left.\begin{matrix}C^2H^3O\\H\end{matrix}\right\}O$	120°
* *Acide phénique, alcool phénique* ou *phénol*	$\left.\begin{matrix}C^6H^5\\H\end{matrix}\right\}O$	188°
* Acide crésylique, alcool crésylique ou crésol..	$\left.\begin{matrix}C^7H^7\\H\end{matrix}\right\}O$	203°
Acide ou alcool phlorylique ou phlorol.	$\left.\begin{matrix}C^8H^9\\H\end{matrix}\right\}O$	»
* Acide rosolique.	$C^{12}H^{12}O^3$ (?)	»
Acide brunolique.	(?)	»
3° COMPOSÉS AZOTÉS ANALOGUES DE L'AMMONIAQUE (*Ammoniaques composées*).		
* Ammoniaque.	AzH^3 ou $\left.\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right\}Az$	— 33°
* *Aniline* . . . . $Az(C^6H^5)H^2$.	ou $\left.\begin{matrix}C^6H^5\\H\\H\end{matrix}\right\}Az$	182°
Cespitine.. . . $Az(C^5H^{13})'''$.	ou $(C^5H^{13})'''Az$	96°
Pyridine . . . $Az(C^5H^5)'''$.	ou $(C^5H^5)'''Az$	115°

PRODUITS DE LA DISTILLATION DE LA HOUILLE (*Suite*).

NOMS DES PRODUITS.	FORMULES.	POINT d'ébullition.
Picoline. . . . $Az(C^6H^7)'''$.	ou $(C^6H^7)'''Az$	134°
Lutidine. . . . $Az(C^7H^9)'''$.	ou $(C^7H^9)'''Az$	154°
Collidine. . . $Az(C^8H^{11})'''$.	ou $(C^8H^{11})'''Az$	170°
Parvoline. . . $Az(C^9H^{13})'''$.	ou $(C^9H^{13})Az$	180°
Coridine . . . $Az(C^{10}H^{15})'''$.	ou $(C^{10}H^{15})Az$	211°
Rubidine. . . $Az(C^{11}H^{17})'''$.	ou $(C^{11}H^{17})Az$	230°
Viridine . . . $Az(C^{12}H^{19})'''$.	ou $(C^{12}H^{19})Az$	251°
Chinoline ou leucoline. . . .	C^9H^7Az	235°
Lépidine	$C^{10}H^9Az$	260°
Cryptidine	$C^{11}H^{11}Az$	»
Pyrrol.	C^4H^5Az (?)	133°
4° Acide cyanhydrique	$HCAz$	26°5

BENZINE.

Syn. : Hydrure de phényle.
Phénylure d'hydrogène (Hofmann).
Benzide (Berzélius).
Benzol (en France).
Benzole (d'après Mansfield).
Phène.
Benzène.
Benzole (la), d'après Mitscherlich.

Formule. — C^6H^6 (Hofmann).
$C^{12}H^6$ (Pelouze et Frémy).
$C^{12}H^6 = C^{12}H^5, H$ (Gerhardt).
$C^{14}H^6O^4 - C^2O^4 = C^{12}H^6$ (Hoeffer).

Composition élémentaire :

	D'après Mitscherlich.		D'après MM. Stass et Dumas.
Carbone.	92.62	92.46	92 2
Hydrogène.. . .	7.76	7.54	7.7
	100.38	100.00	99.9

Historique. — La benzine a été découverte en 1825 par Michel Faraday, parmi les produits huileux déposés dans les réservoirs de gaz comprimé (1).

D'après M. Balard (2), la découverte de Faraday aurait eu lieu en 1823.

Quelques années après, Mitscherlich transforme l'acide benzoïque en ce même carbure d'hydrogène découvert par Faraday et lui donne le nom de *benzine.*

D'après Mansfield, la benzine aurait été découverte en 1842, dans l'huile de houille, par M. Leigh, de Manchester (Conférence faite par Mansfield à l'institution royale de la Grande-Bretagne, le 27 avril 1849.)

En 1845, M. A. W. Hofmann (3) en démontra l'existence dans le goudron de houille; mais ce n'est qu'en 1847 que Mansfield prouva toute l'importance de cette matière première comme source de benzine (4).

Préparation. — La benzine se produit dans plusieurs réactions chimiques; on l'obtient :

1° D'après Mitscherlich (5), en distillant 1 partie d'acide benzoïque avec 3 parties de chaux ou de baryte caustiques.

(1) *Philosophical Transactions*, 1825, p. 440, et *Ann. de Poggendorf*, V, 306.

(2) *Discours de M. Balard,* à la séance des cinq Académies de l'Institut, le 14 août 1862.

(3) *Annalen der Chemie und Pharm.* T. IV, p. 200.

(4) Patente anglaise, n° 11,960, du 11 novembre 1847. — *The Quart. Journ. of the Chemic. Soc.* I, 244, et *Ann. der Chemie und Pharm.* LXIX, 162.

(5) *Ann. de Poggend.* XXIX, 231, et *Ann. der Chemie und Pharm.* IX, 39.

Elle se forme en vertu de l'équation :

$$\underbrace{C^{14}H^6O^4}_{\text{Acide benzoïque.}} + \underbrace{2CaO}_{\text{Chaux.}} = \underbrace{C^{12}H^6}_{\text{Benzine.}} + C^2O^4, 2CaO$$

2° D'après Darcet (1), en faisant passer la vapeur de cet acide sur du fer chauffé au rouge :

$$\underbrace{C^{14}H^6O^4}_{\text{Acide benzoïque.}} = C^2O^4 + \underbrace{C^{12}H^6}_{\text{Benzine.}}$$

3° D'après M. Woehler, en soumettant l'acide quinique à la distillation sèche.

4° D'après M. Marignac (2), en distillant l'acide phtalique avec un excès de chaux caustique :

$$\underbrace{C^{16}H^6O^8}_{\text{Acide phtalique.}} = 2C^2O^4 + \underbrace{C^{12}H^6}_{\text{Benzine.}}$$

5° D'après M. Ohme (3), en faisant passer des vapeurs d'essence de bergamote sur de la chaux incandescente.

6° D'après M. Faraday, en exposant les matières grasses à la chaleur rouge.

7° D'après MM. Hofmann et Mansfield, en distillant la houille.

8° On trouve aussi la benzine en petite quantité, d'après M. Berthelot (4), parmi les produits qu'on obtient en faisant passer de l'alcool ou de l'acide acétique à travers un tube chauffé au rouge.

« La décomposition de l'acide benzoïque offre le moyen le plus commode pour préparer rapidement de la benzine pure. On distille cet acide avec trois fois son poids de chaux caustique, à une douce chaleur appliquée graduellement ; on agite le produit de la distillation avec un peu de potasse, afin de dissoudre l'acide benzoïque qui

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, LXVI, 99.
(2) *Ann. der Chemie und Pharm.* XLII, 217.
(3) *Id.* *id.* *id.* XXXI, 318.
(4) *Comptes-Rendus de l'Académie des sciences*. T. 33, p. 210.

aurait passé sans altération; on décante avec une pipette la benzine qui vient surnager, on la dessèche sur du chlorure de calcium, et on la rectifie au bain-marie. — 3 parties d'acide benzoïque donnent 1 partie de benzine (1). »

Le goudron de houille présente la source de benzine la plus abondante, mais cette substance y est accompagnée d'une foule de matières étrangères qui nécessitent de nombreuses purifications et rectifications. — Elle se trouve principalement dans les essences légères de houille. — Voir dans les chapitres précédents ce que nous avons dit à ce sujet.

Caractères distinctifs. — A la température ordinaire, la benzine se présente sous la forme d'une huile limpide, incolore, d'une odeur suave, d'une densité de 0,85 à 15°5.

Sa densité de vapeur est égale à 2,378.

Soumise à l'action du froid (à 0°), elle se prend en lames groupées sous forme de feuilles de fougère, ou en masses cristallines semblables à du camphre, et fondant à 5°5.

Les chimistes ne sont point d'accord sur le point d'ébullition de la benzine :

D'après M. E. Kopp, elle bout à 80°4 sous la pression de 760mm.

D'après Mansfield, elle bout entre 80 et 81°.

D'après Faraday, elle bout à 85°5.

Enfin, d'après Mitscherlich, elle bout à 86° et distille sans altération.

Les fabricants de benzine pure, extraite du goudron de houille, admettent généralement pour *cette benzine* un point d'ébullition constant de 80 à 81°.

Elle est très-peu soluble dans l'eau, à laquelle elle communique néanmoins son odeur. — Elle est très-soluble dans l'alcool, l'éther, l'esprit de bois, l'acétone.

Elle brûle avec une flamme fuligineuse très-éclairante. Un mélange de 1 vol. de benzine et de 2 vol. d'alcool de 0,85 a été employé sous le nom de *gazogène* à l'alimen-

(2) Gerhardt. — *Traité de Chimie organique*. T. III, p. 3.

tation des lampes; une plus forte proportion de benzine rend la flamme fuligineuse.

Elle dissout en petite quantité le soufre, le phosphore et l'iode, surtout à chaud. — Elle dissout aisément les huiles grasses et les huiles essentielles, le camphre, la cire, le caoutchouc, la gutta-percha; elle ne dissout qu'en petite quantité la gomme-laque, la résine copal, la résine animée et la gomme-gutte.

Elle dissout enfin assez bien la quinine, moins bien la morphine et la strychnine, et pas du tout la cinchonine.

Le chlore, au soleil, transforme la benzine en *trichlorure de benzine.*

Le brome se dissout dans la benzine et se combine avec elle lorsqu'on expose le tout au soleil.

L'iode n'agit pas sur la benzine, même au soleil.

L'acide sulfurique concentré dissout la benzine; si l'on chauffe légèrement, il se produit de l'*acide phénylsulfureux*; avec l'acide sulfurique fumant, il se forme de la *sulfobenzide.*

L'acide phénylsulfureux étant soluble dans l'eau, on voit que, dit M. E. Kopp (1), dans la purification de la benzine brute par l'acide sulfurique, il faut éviter avec soin d'employer un excès de cet acide et de laisser la liqueur s'échauffer.

L'acide nitrique fumant convertit la benzine en *nitrobenzine.* Une ébullition prolongée avec l'acide fumant, ou l'action d'un mélange d'acide nitrique et d'acide sulfurique concentré, transforme la benzine en *binitrobenzine.*

Les agents réducteurs transforment ces deux substances nitrées en deux alcaloïdes, l'*aniline* et la *nitraniline.*

Les alcalis aqueux et bouillants, le potassium, l'oxychlorure de carbone, le perchlorure de phosphore sont sans action sur la benzine. — Le fluorure de bore n'est pas absorbé par elle, même à l'ébullition. Les bisulfites alcalins n'agissent pas non plus sur elle.

Elle est très-difficile à oxyder. — L'acide chromique

(1) Travail de M. E. Kopp, déjà cité.

aqueux n'agit pas sur elle, ce qui fait que c'est un bon agent de purification. — Pour parvenir à oxyder la benzine, il faut qu'elle soit préalablement transformée en acide sulfobenzidique.

Procédé pour distinguer la benzine dans un mélange d'autres hydrocarbures. — On peut reconnaître facilement la présence de la benzine dans un mélange d'hydrocarbures, en mettant à profit la facilité avec laquelle cet hydrocarbure se convertit en nitrobenzine et en aniline. On a recours, dans cette recherche, à l'action que l'hydrogène naissant exerce sur la nitrobenzine. — Voici comment on peut s'assurer de l'efficacité de cette méthode, due à M. Hofmann (1).

« Dans un petit tube à réactions, on verse une goutte de benzine et on la chauffe légèrement avec de l'acide nitrique fumant, pour la convertir en nitrobenzine. On ajoute beaucoup d'eau, de manière à précipiter des gouttelettes de nitrobenzine, et on agite avec de l'éther pour s'emparer de ce produit. On verse la solution éthérée dans un autre petit tube, on y ajoute volumes égaux d'alcool et d'acide chlorhydrique ou d'acide sulfurique étendu, puis on y jette quelques fragments de zinc en grenaille. — Au bout de cinq minutes, il se sera dégagé assez d'hydrogène pour produire de l'aniline qui se trouvera combinée avec l'acide ajouté. On sursature alors par de la potasse, et l'on agite de nouveau avec de l'éther, qui dissout l'aniline mise en liberté. Une goutte de cette solution éthérée, abandonnée sur un verre de montre et mélangée avec une solution de chlorure de chaux, donne immédiatement les nuages violacés qui caractérisent l'aniline. Ces différentes opérations peuvent s'exécuter très-rapidement et sans aucune difficulté. Si la benzine était mélangée avec d'autres corps, il faudrait nécessairement les en séparer autant que possible, enlever les bases et les acides par des distillations avec un acide ou alcali, et n'opérer que sur les premières portions de la distillation. »

(1) Hofmann. — *Ann. der Chemie und Pharm.* T. LV, p. 201, et *Traité de Chimie organique de* Gerhardt. T. 3, p. 5.

PARABENZINE OU PARABENZOL. — Cet hydrocarbure accompagne presque toujours la benzine dans les essences légères de houille. Pur, il bout à 97° 5 ; il ne se solidifie pas à 20°, et possède une odeur désagréable. Il n'a reçu jusqu'ici aucune application.

TOLUÈNE.

Syn. : HYDRURE DE TOLUENYLE.
BENZOÈNE (Deville).
TOLUOL (en France).
TOLUOLE (Mansfield).
RÉTINAPHTE (Pelletier et Walter).
DRACYLE.

Formule. — $C^{14} H^{8}$ (Pelouze et Frémy).
$C^{14}H^{8} = C^{14}H^{7}, H$ (Gerhardt).
$C^{7} H^{8}$ (Hofmann).

Composition élémentaire :

	Rétinaphte d'après Pelletier et Walter.			Benzoène d'après M. Deville.		
Carbone...	91.69	91.62	91.86	91.2	91.2	91.1
Hydrogène.	8.57	9.05	9.02	9.0	8.7	8.8
	100.26	100.67	100.88	100.2	99.9	99.9

Historique. — Le toluène a été découvert en 1838, par Pelletier et Walter (1), parmi les produits huileux provenant du traitement des résines pour l'éclairage au gaz ; mais c'est à M. Henri Sainte-Claire Deville que l'on doit le premier travail scientifique sur le toluène. — Enfin Mansfield, en 1847, a démontré l'existence de cet hydrocarbure dans l'huile légère de goudron de houille.

Préparation. — Comme la benzine, le toluène prend naissance par plusieurs réactions chimiques.

1° En traitant à différentes reprises la partie la plus

(1) Pelletier et Walter (1838), *Ann. de Chimie et de Phys.* T. LXVII, 278.

volatile de la *vive essence* des fabricants qui distillent l'huile de résine, par l'acide sulfurique et une lessive de potasse, Pelletier et Walter ont obtenu un liquide limpide, léger, auquel ils ont donné le nom de *rétinaphte*, qui n'est autre que le *toluène*.

2° M. H. S.-C. Deville (1) a trouvé le même hydrocarbure, qu'il a appelé *benzoène*, dans les produits de la distillation sèche du baume de Tolu.

En effet, lorsqu'on soumet la résine de Tolu à la distillation sèche, il passe de l'acide carbonique, de l'oxyde de carbone, beaucoup d'acide benzoïque, une petite quantité d'acide cinnamique, et une huile qui est un mélange d'éther benzoïque et de toluène. Ces deux corps huileux passent les derniers et se séparent facilement, en vertu de la grande différence de leurs points d'ébullition.

On recueille à part tout ce qui passe au-dessous de 180°, puis après une nouvelle distillation, dans laquelle on ne dépasse pas 130° ou 140°, on rectifie plusieurs fois sur de la potasse concentrée.

3° MM. Glénard et Boudault (2) ont constaté la présence du toluène dans les produits de la distillation du sang-dragon.

4° Mansfield (3) l'a trouvé accompagnant la benzine dans les essences légères de houille, et l'a nommé *toluole*.

5° M. Cahours (4) a trouvé également cet hydrocarbure dans la liqueur huileuse qui se sépare de l'esprit de bois brut du commerce par l'addition de l'eau.

6° M. Noad (5) a démontré que l'acide toluique se dédouble en *toluène* et en acide carbonique par sa distillation avec un excès de baryte ou de chaux caustiques :

$$\underbrace{C^{16}H^{8}O^{4}}_{\text{Acide toluique.}} = C^{2}O^{4} + \underbrace{C^{14}H^{8}}_{\text{Toluène.}}$$

(1) Deville. — *Ann. de Chim. et de Phys.* 3e série. T. III, p. 168.
(2) Glénard et Boudault. — *Compt.-Rend. de l'Acad.* T. 19, p. 505.
(3) Mansfield. — *Ann. der Chem. und Pharm.* LXIX, 162.
(4) Cahours. — *Compt.-Rend. de l'Acad.* T. 30, p. 319.
(5) Noad. — *Ann. der Chem. und Pharm.* LXIII, p. 281.

7° M. Cannizaro (1) a obtenu le toluène par l'action de la potasse alcoolique sur l'alcool benzoïque :

$$\underbrace{3(C^{14}H^{8}O^{2})}_{\text{Alcool benzoïque.}} + KO, HO = \underbrace{C^{14}H^{5}KO^{4}}_{\text{Benzoate de potasse.}} + \underbrace{C^{14}H^{8}}_{\text{Toluène.}}$$

8° M. Wilson (2), extrait le toluène de l'huile de goudron de houille, en rectifiant celle-ci, recueillant à part les portions qui distillent entre 100 et 120°, traitant la liqueur ainsi recueillie par la moitié de son poids d'acide sulfurique concentré, et la soumettant à une nouvelle rectification. — On obtient ainsi un produit dont le point d'ébullition est constant.

9° Enfin, M. Coupier, dans son appareil séparateur, obtient industriellement depuis une couple d'années, du toluène presque pur, qu'il extrait des benzines de bonne qualité du commerce.

100 parties du toluène de M. Coupier, soumises à la distillation, thermomètre dans la vapeur, et les produits condensés recueillis dans des éprouvettes graduées, pour mesurer le volume du liquide distillé pour chaque degré du thermomètre, donnent, d'après M. Rosensthiehl (3) :

De 109° à 110°, il passe	5	pour 100	du produit total.
110° à 111° —	83	—	—
111° à 112° —	10	—	—
112° à 112°,5 —	2	—	—

Dans son remarquable travail : *sur l'action de la chaleur sur les homologues de la benzine* (4), M. Berthelot s'est servi du toluène de M. Coupier, et il a pu constater « la pureté singulière de ce produit, non-seulement par la fixité de son point d'ébullition, mais aussi par l'absence *absolue* de benzine mélangée. »

(1) Cannizaro. — *Ann. der Chem. und Pharm.* Tome LXXXVIII, p. 129.

(2) Wilson. — *Ann. der Chem. und Pharm.* LXXVII, p. 216. — Gerhardt. — *Traité de Chimie organique*, 1854, Tome 3, p. 366.

(3) *Rapport sur le Mémoire de M. Coupier.*

(4) *Bulletin de la Société chimique de Paris*, 1867, p. 218.

Propriétés. — Caractères distinctifs. — Le toluène pur est un hydrocarbure liquide, incolore, insoluble dans l'eau, peu soluble dans l'alcool et plus soluble dans l'éther (1) (Gerhardt). — Son odeur est presque la même que celle de la benzine.

Sa densité, à l'état liquide et à 10°, est de 0.87. — A l'état de vapeur, elle a été trouvée égale à 3.260.

Point d'ébullition. — Comme pour la benzine, les chimistes ne sont pas d'accord sur le point d'ébullition du toluène.

D'après Gerhardt, il bout à 114°.

D'après Pelletier et Walter, et M. Deville, il bout à 108°.

D'après M. Noad, il bout à 109—110°.

D'après M. Wilson, il bout à 110°.

Enfin, d'après M. Coupier, le toluène boullirait à 110°.5.

Les fabricants de toluène pur, extrait du goudron de houille, admettent, dit M. Knab, 106 à 110°, comme point d'ébullition de ce produit. — Un fabricant anglais admet même 103 à 104°.

Le toluène se dissout rapidement dans l'acide sulfurique fumant, en produisant l'*acide sulfotoluénique*.

Le chlore l'attaque vivement en produisant différents corps chlorés.

L'acide nitrique fumant le transforme en *nitrotoluène*. — Un mélange d'acide nitrique et d'acide sulfurique le convertit en *binitrotoluène*.

Les agents réducteurs transforment le nitrotoluène en la *toluidine*. — Les dérivés par réduction du binitrotoluène ne sont pas bien connus.

Distillé avec un mélange de bichromate de potasse et d'acide sulfurique, le toluène se transforme en acide benzoïque (Deville).

L'action des réactifs chimiques, et principalement celle de l'acide nitrique et du chlore, tend à démontrer que le toluène n'est pas un homologue parfait de la benzine.

(1) D'après MM. Pelouze et Frémy, le toluène serait *très* soluble dans l'alcool et l'éther.

L'action du chlore sur ces deux corps n'est pas la même; sur la benzine, cet agent produit des chlorures sans élimination d'hydrogène; sur le toluène, il produit des toluènes chlorés.

Il y a une différence considérable dans la manière de se comporter de la benzine et du toluène vis-à-vis de l'acide nitrique. Le toluène est plus difficilement attaqué, les mélanges d'acides sulfurique et nitrique doivent être modifiés quand on s'adresse à ce corps.

XYLÈNE.

Syn. — Xylol. — Hydrure de Xylényle.

Formule. — $C^{16}H^{10}$ (Pelouze et Frémy).
$C^{16}H^{10}$ (Gerhardt).
$C^{16}H^{10} = 4$ vol. de vapeur (Cahours).

Historique. — La découverte et l'étude de cet hydrocarbure homologue de la benzine, du toluène, du cumène et du cymène, sont dues à M. Cahours (1). Il fit connaître ce corps en 1850.

Préparation. — 1° D'après M. Cahours, cet hydrocarbure est contenu dans l'huile qui se sépare de l'esprit de bois brut du commerce par l'addition de l'eau.

« On agite d'abord cette huile, dit Gerhardt (2), avec de l'acide sulfurique concentré; on obtient ainsi une masse visqueuse brun-rouge, à la surface de laquelle nage un liquide limpide composé d'un mélange de toluène, de xylène, de cumène, et d'un autre hydrocarbure moins volatil (bouillant entre 164° et 168°). — On lave ce mélange avec une lessive alcaline, puis, après l'avoir séché sur du chlorure de calcium fondu, on le distille sur de l'acide phosphorique anhydre, en recueillant à part les produits qui passent à diverses températures. »

2° MM. Warren de la Rue et H. Mueller ont trouvé le xylène dans certains pétroles.

(1) M. Cahours (1850). — *Compt.-Rend. de l'Acad. des sciences.* Tome 30, p. 319.

(2) *Traité de Chimie organique.* T. 3, p. 584.

3° Cet hydrocarbure fait aussi partie de l'huile de goudron de houille.

Propriétés. — Le xylène présente une grande analogie de propriétés avec le toluène et le cumène.

Il distille entre 128° et 130° (Gerhardt).

D'après M. Hofmann, il distille à 126°.

D'après M. Church (1), il bout à 126°.

Retiré des huiles de houille, il distille de 126 à 127°.

Traité par l'acide nitrique fumant, il produit le *nitroxylène* qui, dissous dans l'alcool et traité par le sulfhydrate d'ammoniaque, donne la *xylidine*, alcaloïde assez semblable à la *toluidine*, et capable, comme cette dernière, de donner des couleurs.

La vitrine de M. Coupier, à l'Exposition universelle, montrait du *rouge* dit *de xylène*.

CUMÈNE.

Syn. : HYDRURE DE CUMÉNYLE.
CUMOL (en France).
CUMOLE (d'après Mansfield).
RÉTINNYLE (d'après Pelletier et Walter).

Formule. — $C^{11}H^{12}$ (Pelouze et Frémy).

$$C^{18}H^{12} = C^{18}H^{11}, H \text{ (Gerhardt).}$$

Composition élémentaire.

Carbone.	89.66	89.95
Hydrogène.	9.94	9.99
	99.60	99.94

(Gerhardt et Cahours) (2).

Historique. — La découverte du cumène, due à Pelletier et Walter, remonte à l'année 1838. Ces chimistes appelaient cet hydrocarbure *rétinnyle*.

En 1840, MM. Gerhardt et Cahours produisent ce corps par l'acide cuminique.

(1) Church. — *Journ. f. prakt. Chem.* T. LXVII, p. 43.

(2) Gerhardt et Cahours. — *Ann. de Chim. et de Phys.* 3e série, t. I, p. 88.

En 1847, Abel et Mansfield font connaître son existence dans l'huile légère de goudron de houille.

En 1849, MM. Gerhardt et Liés le produisent par l'action de l'acide phosphorique sur la phorone.

Modes de préparation. — 1° Pelletier et Walter (1) ont décrit, sous le nom de *rétinnyle*, un hydrocarbure qui se produit, dans les usines à gaz, par la distillation des résines, et qui présente la même composition et la plupart des caractères du cumène, dont il paraît être une modification isomère.

2° Gerhardt et Cahours (2) ont obtenu ce corps qu'ils ont appelé *cumène*, en distillant un mélange formé de 4 parties de baryte caustique et de 1 partie d'acide cuminique cristallisé (3).

$$\underbrace{C^{20}H^{12}O^4}_{\text{Acide cuminique.}} = C^2O^4 + \underbrace{C^{18}H^{12}}_{\text{Cumène.}}$$

3° Abel et Mansfield (4) l'ont trouvé dans l'huile de goudron de houille.

4° Le cumène, ou un isomère de ce corps, se produit aussi, d'après MM. Gerhardt et Liés (5), par l'action de l'acide phosphorique anhydre sur la *phorone* ($C^{18}H^{14}O^2$).

$$\underbrace{C^{18}H^{14}O^2}_{\text{Phorone.}} = 2HO + \underbrace{C^{18}H^{12}}_{\text{Cumène.}}$$

La phorone, qui renferme les éléments du cumène,

(1) Pelletier et Walter (1838). — *Ann. de Chim. et de Phys.* Tome LXVII, p. 285.

(2) Gerhardt et Cahours (1840). — *Ann. de Chim. et de Phys.* 3e série. Tome I, p. 87.

(3) L'acide cuminique cristallisé est obtenu par l'oxydation de l'huile oxygénée (hydrure de cumyle) qui se trouve dans l'essence de cumin [voir la préparation de cet acide (découvert par Gerhardt et Cahours), dans le Traité de chimie de Gerhardt. T. 3, page 602.]

(4) Abel. — *Ann. der Chem. und Phys.* T. LXII, p. 150. Mansfield. — *Patente déjà citée.*

(5) Gerhardt et Liés (1849). — *Compt.-Rend. des travaux de chimie.* 1849, p. 385.

plus de l'eau, est le produit de la distillation sèche du camphorate de chaux (1).

5° Enfin M. Cahours (2) a trouvé le cumène dans l'huile qu'on sépare de l'esprit de bois brut par l'addition de l'eau.

Propriétés. — Le cumène est un liquide parfaitement incolore, plus léger que l'eau, d'une odeur suave très-agréable, et volatil sans altération.

Il est insoluble dans l'eau, très-soluble, au contraire, dans l'alcool, l'éther et les huiles essentielles.

Son point d'ébullition est constant à 151°4 d'après Gerhardt et Cahours.

Cet hydrocarbure bout à 148°, d'après M. Abel, — et à 150° d'après le tableau dressé par M. Hofmann.

Retiré des huiles de houille, le cumène distille de 148 à 149°.

Sa densité de vapeur a été trouvée égale à 3.96.

L'acide sulfurique fumant transforme le cumène en *acide sulfocumènique.*

L'acide nitrique ne l'altère pas à froid. Mais lorsqu'on le fait bouillir avec de l'acide nitrique fumant, il se convertit promptement en une huile pesante qui est le *nitrocumène.*

Un mélange d'acide nitrique et d'acide sulfurique fumant convertit le cumène en *binitrocumène.*

Le *nitrocumène* et le *binitrocumène*, traités par le sulfhydrate d'ammoniaque, donnent deux alcaloïdes, la *cumidine* et la *nitrocumidine.*

CYMÈNE.

Syn. : Hydrure de thymol.
Hydrure de thymile (Gerhardt).
Cymole (d'après Mansfield).
Camphogène (M. Dumas).
Camphène (Oppermann et Delalande).

(1) Voir la préparation de l'acide camphorique et du camphorate de chaux, tome III, pages 701 et 703. — *Traité de Chimie* de Gerhardt.

(2) M. Cahours (1850). — *Compt.-Rend. de l'Acad. des sciences.* T. 30?

Formule. — $C^{20}H^{14}$ (Pelouze et Frémy).
$C^{20}H^{14} = C^{20}H^{13}, H$ (Gerhardt.)
$C^{20}H^{16}$ — camphogène (M. Dumas).

Composition élémentaire.

	Cymène, d'après MM. Gerhardt et Cahours (1).			*Camphogène* et *Camphène.* d'après M. Dumas, Oppermann et Delalande (2).		
Carbone.. .	89.3	89.0	88.9	88.5	88.18	90.04
Hydrogène.	11.0	10 6	10.9	11.5	11.52	10.30

Préparation. — 1° Cet hydrocarbure existe tout formé dans l'huile essentielle renfermée dans la graine de cumin (*Cuminum cyminum*), (cyminum, d'où le nom de *cymène*). Mais il est toujours mélangé avec l'huile oxygénée (l'hydrure de cumyle) de cette essence.

« Le cymène ne peut pas être séparé de l'hydrure de cumyle par une distillation fractionnée de l'essence de cumin. Bien qu'il soit beaucoup plus volatil que l'hydrure de cumyle, il en entraîne toujours une certaine quantité, de sorte que pour l'isoler, il faut rectifier sur de la potasse en fusion les premières portions de la distillation de l'essence de cumin. La potasse retient alors tout l'hydrure de cumyle à l'état de cuminate, et le cymène passe parfaitement pur (3). »

D'après le procédé de M. Bertagnini, on sépare très-facilement le cymène de l'hydrure de cumyle, en agitant à plusieurs reprises l'essence de cumin, avec une solution de bisulfite de soude ou de potasse qui dissout l'hydrure de cumyle et se combine avec lui.

2° En distillant le camphre des Laurinées avec de l'acide phosphorique anhydre, M. Dumas (4), a obtenu un

(1) Gerhardt et Cahours. — *Ann. de Chim. et de Phys.*, 3e série, t. I, p. 103.
(2) M. Dumas. — *Ann. de Chim. et de Phys.* Tome L, p. 231.
Oppermann. *Idem.* Tome LII, p. 404.
Delalande. *Idem.* 3e série, tome I, p. 368.
(3) *Traité de Chimie* de Gerhardt. T. III, p. 608.
(4) Dumas. — *Ann. de Ch. et de Phys.* T. L, p. 251.

carbure d'hydrogène qui est isomérique avec le cymène. M. Dumas a appelé ce corps *camphogène*.

En remplaçant l'acide phosphorique anhydre par le chlorure de zinc anhydre, M. Gerhardt (1) a obtenu le même hydrocarbure que M. Dumas.

Le camphre représente du cymène, plus les éléments de deux équivalents d'eau, que l'acide phosphorique ou le chlorure de zinc enlève.

Voici la formule de la réaction :

$$\underbrace{C^{20}H^{16}O^{2}}_{\text{Camphre.}} = 2HO + \underbrace{C^{20}H^{14}}_{\text{Cymène.}}$$

« Pour préparer le cymène par le camphre, dit Gerhardt, on n'a qu'à distiller ce dernier avec de l'acide phosphorique anhydre, ou, ce qui est plus avantageux, avec du chlorure de zinc fondu. Le camphre est aisément attaqué par ce sel : on en place quelques morceaux dans une cornue tubulée assez spacieuse, et on la chauffe jusqu'à ce que la masse devienne pâteuse ; puis on y ajoute le camphre par petites portions ; le mélange se boursouffle légèrement en noircissant ; il passe un liquide encore fort chargé de camphre, mais on peut l'en débarrasser par une nouvelle rectification sur du chlorure de zinc. L'opération marche, d'ailleurs, très-régulièrement, et donne beaucoup de produit ; elle n'exige l'emploi que d'une quantité de chlorure de zinc comparativement faible. »

3° L'acide carbonique, d'après M. Deville (2), décompose à chaud l'essence de térébenthine.

En faisant donc passer de l'acide carbonique dans cette essence chauffée à une température qui n'est pas encore le rouge sombre, on obtient une huile très-fluide, chargée de produits empyreumatiques, en même temps qu'il se dégage de l'oxyde de carbone et de l'eau. — L'huile rectifiée présente la même composition que le cymène ; voici la réaction :

(1) Gerhardt. — *Revue scientifique*. T. XIV, p. 183.
(2) *Ann. de Chim. et de Phys.* LXXV, p. 37.

$$\underbrace{C^{20}H^{16}}_{\text{Essence de térébenthine.}} + CO^2 = \underbrace{C^{20}H^{14}}_{\text{Cymène.}} + CO + 2HO$$

4° Le cymène prend aussi naissance par l'action successive du brome et du sodium sur l'essence de térébenthine ou sur un de ses isomères, la caoutchine (M. G. Williams).

5° D'après les recherches de M. Kraut (1), faites en 1854, le cymène se produit aussi par l'action de la potasse sur l'*alcool cuminique* ou *hydrate de cyménile*. Voici la réaction :

$$3\underbrace{C^{20}H^{14}O^2}_{\text{Alcool cuminique.}} + KO, HO = \underbrace{C^{20}H^{14}KO^4}_{\text{Cuminate de potasse.}} + 2\underbrace{C^{20}H^{14}}_{\text{Cymène.}} + 4HO.$$

L'alcool cuminique s'obtient en traitant le cuminol (huile oxygénée de l'essence de cumin) par la potasse alcoolique.

6° Mansfield a indiqué la présence du cymène dans l'essence légère de goudron de houille.

Propriétés. — Caractères distinctifs. — Le cymène est un hydrocarbure liquide, incolore, réfractant fortement la lumière, et d'une odeur citronnée très-agréable.

Il ne s'altère pas au contact de l'air.

Il est insoluble dans l'eau, mais il se dissout avec facilité dans l'alcool, l'éther et les huiles essentielles.

Le cymène qu'on obtient par la métamorphose du camphre, n'a pas l'odeur citronnée du cymène retiré de l'essence de cumin; mais on peut lui communiquer cette odeur, en le traitant à chaud par l'acide sulfurique concentré, et en l'en séparant de nouveau par l'addition de l'eau.

La densité du cymène est de 0,861 à 14° (Gerhardt).

D'après M. Dumas, le *camphogène* aurait pour densité 0.860 à 13°.

(2) Kraut (1854). — *Ann. der Chem. und Pharm.* T. XCII, p. 70.

Sa densité de vapeur est de 4.64 (Pelouze et Frémy).

D'après Gerhardt, elle serait égale à 4.59—4.70.

Le cymène bout à 175° (Pelouze et Frémy — Gerhardt).

D'après Mansfield, il distillerait à 170°.

Retiré des huiles de houille, le cymène bout entre 171 et 172°.

Le cymène n'est pas attaqué à froid par l'acide sulfurique concentré.—L'acide fumant le dissout en produisant de l'*acide thymyl sulfureux* ou *acide sulfocyménique*.

L'acide nitrique ordinaire n'attaque pas le cymène à froid; mais, quand on chauffe le mélange, il développe des vapeurs rutilantes, et le cymène finit par se transformer en acide toluique ou nitrotoluique. — L'attaque est très-vive par l'acide nitrique fumant, mais alors il se produit en même temps une résine jaune (Gerhardt).

Un mélange de 2 parties d'acide sulfurique à 66°, et de 1 partie d'acide nitrique fumant, convertit, à 50°, le cymène en *binitrocymène*, dont l'étude est due à M. Kraut (1).

En dehors de ces hydrocarbures, le table qui commence ce chapitre indique la *naphtaline*, l'*anthracène*, le *chrysène*, le *pyrène*, l'*eupione* et la *paraffine*. — De tous ces hydrocarbures, il n'y a que la *naphtaline* qui ait reçu, dès à présent, des applications au point de vue de la fabrication des couleurs artificielles. — Nous étudierons cette matière dans un livre spécial de cet ouvrage.

L'*acide phénique* et ses dérivés, ainsi que les *alcaloïdes* du goudron de houille, auront aussi leur étude dans les chapitres spéciaux qui leur sont réservés dans cet ouvrage.

(1) Kraut (1854). — *Ann. der Chem. und Pharm.* XCII, p. 70.

CHAPITRE V.

ESSAI ET CARACTÈRES DES BENZINES COMMERCIALES.

Dans le chapitre précédent, nous avons donné les caractères physiques et chimiques de la benzine et de ses homologues, ces corps considérés dans leur plus grande pureté.

Pour ce qui concerne la benzine, nous avons donné le procédé indiqué par M. Hofmann pour reconnaître cet hydrocarbure dans un mélange avec ses homologues.

Dans le présent chapitre, nous donnerons les caractères chimiques des benzines commerciales, tels qu'ils ressortent de nos recherches personnelles faites à l'occasion de la question suivante, mise au concours par la société industrielle de Mulhouse, dans son assemblée générale du 29 mai 1861 : « Trouver un procédé pratique de dosage de la benzine, de la nitrobenzine et de l'aniline du commerce. »

Quatre années se sont écoulées depuis la publication de notre mémoire, et malgré les louables travaux industriels de M. Coupier sur la séparation et la vente séparée des divers hydrocarbures qui composent l'essence rectifiée de houille, on vend encore des benzines commerciales dont les caractères sont loin d'être les mêmes.

Nous renvoyons tout d'abord nos lecteurs à l'extrait de notre mémoire que nous avons donné en nota, à la deuxième partie du chapitre III du présent livre.

En somme, à l'exception des hydrocarbures sensiblement purs fabriqués par M. Coupier, on ne fabrique pas d'une manière générale de benzine pure.

Les trois benzines qu'on trouve encore dans le commerce sont différentes les unes des autres, non-seulement par leur point d'ébullition, mais encore par leurs caractères chimiques, ainsi qu'on peut s'en assurer par l'examen des réactions que nous allons décrire.

On distingue dans le commerce trois sortes de benzine, dont les points d'ébullition sont différents.

1° Une benzine très-légère, distillant de 80 à 100 degrés;

2° Une benzine légère, distillant de 100 à 120 degrés;

3° Enfin une benzine lourde, distillant de 120 à 140 degrés.

J'ai soumis ces trois benzines aux mêmes réactions chimiques, et j'ai trouvé les caractères suivants :

Les essais se font dans un tube bouché à une de ses extrémités, on emploie 3 à 4 centimètres cubes de benzine.

Les réactifs doivent être incolores et purs autant que possible.

Benzine distillant de 80 à 100 degrés.

Acide sulfurique ordinaire. — 3 à 4 gouttes à froid, sans agitation, coloration jaune de l'acide. Avec agitation, coloration jaune de l'acide passant de suite à l'orangé, puis au rouge, se fonçant de plus en plus. La benzine reste incolore.

A chaud, la coloration de l'acide se fonce beaucoup, la benzine se colore d'abord en jaune, puis en orangé. Si dans le mélange chaud on ajoute de l'eau (dix fois le volume) et qu'on secoue, on obtient un liquide trouble, rose sale. Par le repos, il se sépare un liquide légèrement trouble et jaune sale.

Acide azotique ordinaire, à froid. — La benzine se trouble, l'acide se colore de suite en jaune, passant par l'agitation au jaune rosé, puis, se fonçant de plus en plus, jusqu'au rouge foncé.

A chaud, la coloration rouge disparaît, la benzine se colore en jaune, l'acide en jaune gomme-gutte, le jaune de la benzine est plus foncé que celui de l'acide (jaune d'or); l'acide est trouble.

Acide chlorhydrique, à froid. — Coloration rose de l'acide au bout de quelques instants, la coloration augmente d'intensité par l'agitation, et par la chaleur elle

devient jaune orange. La benzine se colore en jaune clair sale. Au bout de huit à dix heures, la benzine devient rose foncé et l'acide orangé.

Potasse à l'alcool, dissolution à froid. — Agitation, la benzine devient laiteuse et redevient claire par le repos; à chaud, aucune coloration.

Ammoniaque du commerce. — Agitation, puis repos; la benzine devient laiteuse, et l'ammoniaque reste claire.

Benzine distillant de 100 *à* 120 *degrés.*

Acide sulfurique ordinaire, à froid. — Coloration jaune, passant de suite, par l'agitation, à l'orangé, puis au rouge foncé ; la benzine reste incolore.

A chaud, la coloration de l'acide se fonce et la benzine se colore d'abord en jaune d'or, puis en orangé.

Si dans le liquide chaud on ajoute de l'eau (dix fois le volume), on obtient un liquide trouble, jaune verdâtre sale. Le liquide qui surnage par le repos est de la même teinte, mais plus clair.

Acide azotique ordinaire, à froid. — Même réaction qu'avec la benzine de 80 à 100 degrés.

A chaud, l'acide se décolore aussi, devient jaune ensuite ; la benzine se colore en orangé rouge, l'acide en jaune gomme-gutte et de plus se trouble.

Acide chlorhydrique pur. — L'acide se colore en jaune au bout de quelques instants, puis se fonce, mais reste toujours jaune, même à chaud. La benzine ne se colore pas de suite, mais prend bientôt un ton jaunâtre sale. Au bout de huit à dix heures, la benzine est colorée en jaune rosé et l'acide en jaune.

Potasse. — Mêmes caractères qu'avec la benzine de 80 à 100 degrés.

Ammoniaque. — Agitation et repos, la benzine se trouble, mais moins que la précédente.

Benzine distillant de 120 *à* 140 *degrés.*

Acide sulfurique ordinaire, à froid. — Sans agitation, coloration verte de l'acide, passant de suite, par l'agitation, au rouge sang-dragon ; la benzine reste incolore.

A chaud, le rouge de l'acide se fonce, la benzine se colore en jaune, en jaune orangé, puis en rouge aussi foncé que celui de l'acide (les deux liquides ne se distinguent plus.)

En étendant d'eau, on obtient une coloration gris verdâtre sale (la coloration verte de la précédente benzine est plus foncée que celle-ci). Le liquide qui surnage après repos est jaune (la différence entre les deux verts est surtout bien tranchée par transparence.)

Acide azotique ordinaire, à froid. — L'acide se colore en jaune clair, la benzine se trouble en prenant un ton jaune rosé qui disparaît par une forte agitation.

A chaud, l'acide se colore en jaune vif, passant presque de suite au rouge orangé, comme la précédente. Acide trouble, benzine colorée se troublant en refroidissant.

Acide chlorhydrique. — La benzine se colore en rose, l'acide reste incolore. La benzine ainsi colorée se trouble, peu à peu l'acide prend une teinte jaune plus rosée.

Au bout de huit à dix heures, la benzine est incolore et l'acide est rosé.

Potasse. — Mêmes réactions que les deux précédentes.

Ammoniaque. — Agitation et repos; la benzine est à peine trouble.

LIVRE QUATRIÈME.

De la nitrobenzine et de ses homologues.

CHAPITRE I.

PREMIÈRE PARTIE.

HISTORIQUE DE LA NITROBENZINE ET DE SA FABRICATION.

La découverte de la nitrobenzine est due à Mitscherlich (1), qui la fit connaître en 1834.

Ce chimiste obtenait ce corps en traitant la benzine par l'acide nitrique fumant, mais ce procédé ne pouvait être industriel à cause du prix élevé de la benzine, obtenue alors avec l'acide benzoïque.

D'après Ch. Mansfield (conférence faite à l'institution royale de la Grande-Bretagne, le 27 avril 1849), M. Leigh de Manchester serait le premier qui, en 1842, aurait indiqué, par une communication à l'*association britannique de Manchester*, qu'on pouvait obtenir avec l'huile de houille une huile possédant l'odeur d'amandes amères. « Cette huile, dit Mansfield, contenait certainement de la nitrobenzine, mais sans doute mélangée à d'autres substances. »

Mansfield, dans sa patente anglaise de 1847, parle même avec détail de l'action de l'acide nitrique fumant sur les huiles et essences rectifiées de houille (benzines commerciales), et la transformation de ces hydrocarbures en produits odorants (2). — Depuis, Mansfield donna suite

(1) Mitscherlich (1834). — *Ann. de Poggend.* T. 31, p. 625, et Mulder. — *Journ.-f.-prakt chemie.* T. 19, p. 375.

(2) Voici quelques extraits traduits de la patente anglaise de Mansfield, extraits qui prouveront ce que nous avançons.

« . . . . . Le produit qui suit immédiatement l'alliolc dans l'é-

d'une manière pratique aux idées de fabrication de nitrobenzine par les huiles de houille exprimées dans sa patente. — On peut le considérer comme le premier qui, en Angleterre, fabriqua la nitrobenzine sur une échelle industrielle.

Le 16 octobre 1848, M. Collas, pharmacien à Paris, adressait à l'Institut un paquet cacheté, relatif à « un carbure d'hydrogène », lequel n'était autre que la nitrobenzine.

Comme dans le procédé de Mansfield, M. Collas obtenait la nitrobenzine avec l'huile de houille rectifiée et l'acide nitrique fumant. — Mais le produit obtenu par M. Collas était encore un produit de laboratoire très-impur et renfermant un acide colorant en jaune les alcalis. — Cet acide, découvert et étudié par M. Larocque, n'est pas de l'acide picrique, mais un acide jouissant de la propriété d'éthérifier l'alcool en partie, en communiquant à ce dernier une odeur agréable, rappelant la fraise ou la framboise. Cette solution alcoolique, pendant plusieurs années, a servi à préparer l'essence artificielle d'ananas, elle a été employée aussi pour colorer les savons en jaune.

La difficulté était grande pour arriver à préparer commercialement la nitrobenzine, non-seulement le produit brut, mais le produit rectifié, car ce dernier était destiné, dès le principe, à remplacer l'essence d'amandes amères comme parfum dans les savons, tout en ne modifiant pas la nuance de ces derniers qui devait toujours rester blanche.

M. Collas était devant ces difficultés, lorsqu'il fut mis par M. Quevenne en rapport avec un très-habile chimiste, M. Larocque; une association s'ensuivit dans les pre-

chelle de points d'ébullition, est le *benzole* qui, quand il est pur, bout à 80°, et devient solide à 0°. . . . . et on peut le convertir, par l'acide azotique, en une huile ressemblant à celles des amandes amères. »

. . . . . . Le *toluole* n'est pas détruit par l'agitation avec l'acide sulfurique concentré; l'acide azotique concentré le convertit en une huile qui a de la ressemblance avec celle d'amandes amères. . . ;

miers jours de décembre 1848. — Cette association ne dura que deux ans; mais M. Larocque *continua seul* la fabrication de la nitrobenzine, qu'il perfectionna dans toutes ses phases.

Le nom d'*essence de mirbane* a été donné à la nitrobenzine par M. Collas.

De 1851 à 1860, M. Larocque fut le seul qui, en France, fabriqua la nitrobenzine; pendant ce laps de temps, il alimenta la France, l'Allemagne, l'Angleterre, les Etats-Unis, etc. Sa fabrication de nitrobenzine a cessé en 1863; Quant à celle de l'*essence de mirbane blanche*, spécialement employée par la parfumerie, M. Larocque l'a continuée jusqu'en 1867.

L'essence rectifiée de houille, qui était employée par M. Larocque, provenait des fabriques anglaises et lui était fournie par M. Collas ou par la maison Bobée-Lemire. Il employa aussi les essences de houilles rectifiées de M. Charnussy, à la gare d'Ivry; de M. Brun, à Givors; celles de M. Dehaynin, des fabriques belges, de Rouen, de Saint-Etienne, ainsi que les produits de la compagnie *La Parisienne*.

En 1859, MM. Rajecki, à la gare d'Ivry prolongée; Laurent et Casthelaz, à Aubervillers, et Sydney Langlois, à la Chapelle-Saint-Denis, puis à Puteaux, furent les premiers, après M. Larocque, à entreprendre la fabrication de la nitrobenzine.

En 1860, MM. Poirrier et Chappat, à Saint-Denis; Boutin et Peyroux, à Levallois; Langevin, à l'île Saint-Germain; Pétersen et Sichler, à Villeneuve-la-Garenne; Mme veuve Brigonnet (M. Charles Brigonnet), à Saint-Denis; Depouilly frères, à Clichy-la-Garenne; Morel et Bizot, à Montreuil-sous-Bois; Moutier, à Gennevilliers; Collin et Coblentz frères, à La Briche, près Saint-Denis, montèrent la fabrication de la nitrobenzine. Quelques-uns de ces industriels ont continué jusqu'à ce jour à fabriquer ce produit, ainsi que l'aniline et diverses couleurs d'aniline, entre autres M. Schumberger, à Saint-Ouen. Plus récemment M. Coupier, à Poissy (Seine-et-Oise), a entrepris la fabrication de la nitrobenzine et des dérivés nitrés des

homologues de la benzine pour satisfaire à la production des diverses couleurs d'aniline et de la toluidine.

La fabrication des dérivés nitrés des hydrocarbures, homologues de la benzine, est devenue industrielle dans les mains de M. Coupier. Cet habile fabricant livre aujourd'hui au commerce, outre de la nitrobenzine pure, du nitrotoluène, du nitrocymène sensiblement purs.

DEUXIÈME PARTIE.

Préparation de la nitrobenzine commerciale.

La préparation en petit de la nitrobenzine n'offre aucune difficulté. Dans un ballon en verre, par exemple, on introduit de l'acide nitrique concentré, on chauffe légèrement et on y verse par petites portions de la benzine, tant qu'elle se dissout dans l'acide, en ayant soin de remuer chaque fois très-vivement le contenu du ballon. — « La combinaison se fait avec dégagement de chaleur; au commencement, la nitrobenzine reste dissoute dans l'acide nitrique qu'il est bon de maintenir toujours en léger excès; mais par refroidissement ou en continuant l'opération, la nitrobenzine se sépare à l'état huileux et nage sur l'acide concentré.

« En ajoutant de l'eau, elle se dépose; on la lave plusieurs fois avec de l'eau tiède et finalement avec un peu de solution étendue de carbonate de soude; on termine par un dernier lavage à l'eau pure. Chaque lavage se fait en agitant fortement la nitrobenzine avec l'eau et laissant déposer les gouttelettes huileuses qui se réunissent en une couche liquide lourde au fond de l'eau. On décante alors l'eau, qui est colorée en jaune et qui possède l'odeur de la nitrobenzine, quoiqu'elle n'en puisse dissoudre que des traces.

« Pour avoir la nitrobenzine parfaitement pure, on peut la distiller soit seule, soit sous l'influence d'un courant de vapeur d'eau. Lorsqu'on distille la nitrobenzine seule, la distillation doit être conduite avec quelque précaution et sans faire bouillir trop vivement; il faut en

même temps éviter d'opérer sur des quantités un peu considérables (1). »

Mais si dans le laboratoire la préparation de la nitrobenzine ne présente aucune difficulté, il n'en est plus de même quand on opère en grand, surtout à cause des dangers d'inflammation et d'explosion qu'offrent les mélanges faits sur une grande échelle, lorsqu'on n'observe pas les précautions nécessaires qui écartent, non-seulement, nous le répétons, à peu près toute chance d'accident, mais encore sont nécessaires à la bonne fabrication de la nitrobenzine.

Parmi ces précautions, il faut placer en première ligne la pureté des benzines, leur lavage parfait et leur distillation fractionnée avec soin.

En effet, les acides phénique et crésylique rendent dangereuse l'attaque par les acides et donnent des produits nitrés nuisibles. — La naphtaline donne des nitronaphtalines qui altèrent la beauté de la nitrobenzine, et produisent plus tard, lors de la transformation en aniline, des alcaloïdes se résinifiant à l'air. — D'un autre côté, les hydrocarbures supérieurs au toluène sont en partie oxydés par des mélanges acides trop forts et la partie transformée en corps nitrés, donne à la réduction des alcaloïdes distillant au-dessus de 200°, jusqu'à présent peu utiles à la fabrication des couleurs comme qualité et quantité de la matière colorante obtenue.

La pureté des benzines dispense de distiller les nitrobenzines, opération coûteuse et dangereuse, amenant forcément des pertes de matières. On ne distille plus les nitrobenzines destinées à faire de l'aniline.

Une autre précaution essentielle, règle dont il ne faut jamais se départir, pour éviter les explosions et les incendies, est de ne jamais mettre en présence une grande masse d'acide et d'hydrocarbure non attaqué.

Tous les procédés employés pour la transformation de la benzine en nitrobenzine commerciale reposent tous sur le même principe, c'est-à-dire de ne faire arriver une

(1) Mémoire de M. Kopp, déjà cité.

nouvelle portion de benzine en contact avec l'acide que quand la portion précédente est presque entièrement transformée en nitrobenzine.

Procédé de Mansfield (1) (1847). — Cet habile chimiste est le premier qui ait fabriqué industriellement la nitrobenzine. Il est aussi le premier qui ait songé à faire ce composé nitré (auquel il a donné le premier le nom de *nitrobenzole*) par l'emploi des divers hydrocarbures séparés par lui de l'essence rectifiée de houille, et particulièrement par l'emploi du *benzole* ou benzine.

Voici d'ailleurs un extrait de la patente anglaise de Mansfield (1847). — Depuis cette époque, Mansfield perfectionna ce procédé en faisant usage d'un serpentin qui porte son nom et que nous décrirons plus loin :

Extrait de la patente de Mansfield (1847). — « Je vais procéder actuellement à la description de la manière dont je fabrique une huile ou des huiles d'une odeur suave et aromatique avec quelques-unes des substances volatiles ou huiles distillées du goudron de houille. J'exposerai d'abord le mode de traitement que je considère comme le plus convenable dans la pratique.

« On prend un vase d'une capacité suffisante pour contenir environ trois fois la quantité d'huile qu'on veut traiter, et présentant une tubulure longue et étroite pour arrêter toute perte de vapeur ou de liquide ; ce vase est en verre, pour ne pas être attaqué par l'acide azotique concentré, et peu épais, pour ne pas se briser à la température à laquelle il peut être porté pendant l'opération ; il offre d'ailleurs l'avantage de pouvoir observer la marche de celle-ci. On verse dans ce vase une quantité égale ou un peu supérieure à celle de l'huile qu'on veut traiter d'acide azotique très-concentré et fumant du

(1) *Mansfield*. — Patente déjà citée. — Cette patente a été traduite et publiée pour la première fois en France, pour le journal « *Le Technologiste*, » par M. F. Malepeyre, rédacteur en chef de ce journal. T. X, octobre et novembre 1848.

poids spécifique de 1.50 au moins, et parfaitement exempt de chlore. On place ce vase dans un autre qui est ouvert et rempli d'eau froide pour l'y faire baigner et en abaisser la température. En cet état, on verse dans l'acide autant de l'une des huiles légères ou substances volatiles indiquées plus bas que l'acide peut en dissoudre, et on s'assure du point de saturation en observant le moment où le liquide se sépare en deux couches. On enlève alors le vase de l'eau froide, on le chauffe avec précaution sur un feu doux jusqu'à ce que les deux couches se mélangent en une solution limpide; puis on ajoute de l'huile jusqu'à ce que la solution commence à devenir trouble. En cet état, on ajoute quelques gouttes d'acide jusqu'à ce que la solution soit de nouveau limpide et homogène, et on chauffe légèrement le mélange une minute ou deux, mais sans le laisser bouillir.

« Cela fait, on verse le mélange tout entier dans cinq ou six fois sont volume d'eau froide, et il tombe au fond une huile jaune ou rouge égale en volume ou un peu plus à celui de l'huile légère précédemment employée; on agite cette huile pesante successivement avec de grandes quantités d'eau pure, on laisse déposer, on décante l'eau après chaque lavage, jusqu'à ce que de nouvelle eau parfaitement agitée avec l'huile ne présente plus aucune réaction acide ; on peut laver aussi avec une petite quantité d'une solution filtrée et limpide de carbonate de soude ou de chaux pour enlever l'acide, et laver enfin l'huile après son dépôt et sa séparation avec une petite quantité d'eau pour enlever le sel de chaux ou de soude.

« On peut obtenir une huile semblable avec l'huile légère rectifiée de goudron de houille, par l'action de l'acide azotique, mais par d'autres moyens, en se servant, par exemple, d'un acide d'un poids spécifique un peu moindre que 1.50, qui ne dissoudra pas l'huile en aussi grande proportion que l'acide concentré et sans le secours de la chaleur. En employant cet acide, il ne sera plus nécessaire d'immerger le vase dans l'eau froide. On peut aussi agiter l'huile avec deux fois son volume d'un

mélange d'acide azotique concentré du commerce et d'un volume égal d'acide sulfurique ordinaire; seulement par cette méthode l'huile ne sera pas complétement convertie dans le produit requis. On peut encore chauffer l'huile avec un mélange d'acide sulfurique et de nitrate de potasse ou de soude; mais le premier moyen est le plus simple et fournit un produit plus pur.

« Voici quelle est la portion d'huile de goudron que je soumets à ce traitement.

« Le naphte de houille rectifié du commerce, ou l'huile que j'ai appelée camphole, peut être convertie en huile pesante par l'acide azotique, et si le naphte ou le camphole ont été préalablement bien purifiés des acides et des huiles basiques, l'huile pesante, ainsi obtenue, aura plus ou moins une odeur aromatique ou suave. Dans tous les cas, il faut mieux employer la substance volatile que j'appelle benzole, parce l'huile qu'on produit avec cette substance a une odeur plus agréable; mais, pour cet objet, il faut que le benzole ait été préalablement traité par l'acide sulfurique concentré de la manière que je décrirai pour enlever l'alliole, le pyrole et la picoline; seulement il n'est pas nécessaire de rectifier le benzole et de le débarrasser complétement du toluole, attendu que l'huile produite par ce dernier dans ce traitement est parfaitement semblable sous le rapport de l'odeur à celle fournie par le benzole.

« Ce qu'il y a peut-être de mieux à faire, c'est d'employer la substance volatile qui distille pendant que la température dans la cornue ou dans le dernier vaisseau rectificateur est entre 80° et 100°.

« Dans ce cas, l'huile a une légère couleur jaune ou orangée et une odeur semblable à celle des amandes amères. On peut en faire usage dans la parfumerie, spécialement pour les savons de toilette, ou en l'employant en petites quantités, pour parfumer les produits de l'art du confiseur. Quand elle n'est pas étendue, elle a une saveur sucrée agréable.

« Si on fait usage du cumole ou d'un naphte moins volatil, la couleur de l'huile pesante sera rouge ou

orangé foncé. L'odeur du produit se rapprochera davantage de celui de la cannelle, et il se produira, en même temps, certains acides aromatiques qui offriront quelque ressemblance avec l'acide benzoïque, ainsi que cela arrive aussi avec le cymole. Seulement il faut prendre garde, surtout si on fait usage des portions les moins volatiles de l'huile légère, que l'action de l'acide n'ait pas lieu subitement, attendu qu'il réagit avec violence sur le cymole et peut faire jaillir le contenu des vases au visage de l'opérateur. Dans ce cas, on doit ajouter lentement l'acide à l'huile au lieu de verser l'huile dans l'acide, et il est évident que le même procédé doit être employé vis-à-vis du benzole.

« L'huile suave ainsi obtenue peut être rectifiée par distillation, soit en y faisant passer un courant de vapeur d'eau, soit en appliquant la chaleur à l'intérieur du vase qui la renferme; mais cette huile ne bout qu'à une température élevée, savoir vers 210° ou 220°, et qu'elle est sujette à se décomposer si on l'expose à une chaleur plus élevée, il ne faut pas la distiller à feu nu, mais bien en immergeant la cornue dans un bain de sable ou d'huile dont on ne permet pas que la température dépasse 220°. Je donnerai à l'huile pesante suave ainsi obtenue avec l'huile légère de goudron, le nom de *nitrobenzole.* »

Procédé de M. Collas (1) (1848). — « J'ai choisi, disait M. Collas, il y a bientôt vingt ans, le nom de *mirbane* comme nom euphonique et sans racine, pour éviter le reproche qui ne m'en a pas moins été adressé, de vendre ou de faire vendre cette essence pour de l'essence d'amandes amères.

« Essence de houille bien purifiée et bouillant à 86°, 1,000;

« Acide nitrique monohydraté, 1,000;

« Acide sulfurique du commerce, 500.

« Mêlez l'acide nitrique et l'acide sulfurique dans un

(1) *Secret des Arts*, du Dr. Quesneville, nos 5 et 6, mai et juin 1851.

ballon de 6 litres de capacité; vous adapterez à ce ballon un bouchon percé de deux trous. Par l'un de ces trous passera un tube d'un mètre au moins de longueur pour le dégagement des gaz, et par l'autre, un tube terminé d'un bout en entonnoir, et de l'autre par un bout effilé qui plongera dans le mélange des acides, à quelques lignes du fond du ballon.

«Vous verserez l'essence par très-petites portions à la fois, par le tube à entonnoir, et à mesure que l'opération tire à sa fin, vous en mettrez de plus grandes quantités. Chaque fois que vous mettrez l'essence, vous agiterez légèrement le ballon ; la température s'élève et la nitrobenzine se forme. Vous reconnaissez que l'opération est parfaite, quand l'essence a une couleur jaune d'or. Par une température de 15°, c'est l'affaire de 3 à 4 heures. Plus on met de temps, meilleur est le résultat. On décante le liquide, on le lave à plusieurs eaux privées de chaux, on le filtre, et il est bon à livrer au commerce de la parfumerie pour fabriquer le savon jaune aux amandes amères. »

Autre procédé. — L'acide nitrique fumant transforme presque instantanément la benzine en nitrobenzine.

On fait arriver « lentement de la benzine dans un vase contenant de l'acide nitrique fumant et placé dans un milieu refroidi, en laissant le mélange pendant vingt-quatre heures; la transformation sera complète si la quantité d'acide est suffisante.

« Ce moyen a divers inconvénients; d'abord l'acide va toujours en diminuant de force, et, par conséquent, il en est de même de l'action; donc une partie de l'huile reste non transformée à la fin de l'opération, à moins de mettre un grand excès d'acide, ce que les prix actuels ne permettent pas. En outre, la nitrobenzine, en présence de cette masse d'acide fort, peut donner de la binitrobenzine solide ; le toluène que la benzine contient, peut s'oxyder ou donner du binitrotoluène (1). »

Procédé industriel de Mansfield. — Mansfield préparait

(1) Mémoire de MM. Depouilly frères, déjà cité.

la nitrobenzine au moyen d'un appareil dont M. Hofmann a donné la description dans son rapport sur l'Exposition universelle de Londres (article *Parfumerie*).

L'appareil de Mansfield, plus communément connu sous le nom de *serpentin de Mansfield* « consiste en un serpentin formé d'un gros tube en verre ou en grès, bifurqué à sa partie supérieure et placé dans un réfrigérant (fig. 4). Sur chacune des deux branches A et B on

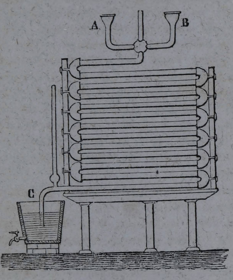


Fig. 4.

place un entonnoir en verre et au-dessus les robinets de deux grands vases de grès ou de verre, remplis, l'un d'acide nitrique concentré, et l'autre de benzine. On règle l'ouverture des robinets de manière à ce que les deux liquides s'écoulent en un petit filet et en proportions convenables.

Les écoulements sont réglés de telle sorte que 1 équivalent de benzine coule en même temps que 1 équivalent d'acide, plus un petit excès de ce dernier, ou bien 3 parties d'acide et 2 parties de benzine; la réaction se passe ainsi dans d'excellentes conditions, on obtient un bon rendement et un bon produit.

L'acide et la benzine arrivant au point de jonction du tube bifurqué, les deux liquides se trouvent en contact, réagissent l'un sur l'autre avec dégagement de chaleur et production de nitrobenzine, qui se refroidit en parcourant le serpentin avant d'arriver à l'extrémité inférieure C, où elle est recueillie. De petites cuvettes ou cavités, ménagées dans le parcours du serpentin, sont très-favorables à l'action.

Troisième procédé. — Le serpentin de Mansfield est souvent remplacé par un simple tube droit, en grès ou en verre, d'une longueur suffisante. Ce tube est placé obliquement dans une caisse remplie d'eau froide, dont il sort par une ouverture pratiquée dans le fond et fermée par un bouchon percé d'un trou par lequel passe le tube. A la partie supérieure, le tube qui dépasse le rebord supérieur du réfrigérant est d'abord un peu recourbé vers le bas, et se relève ensuite en s'évasant sous forme d'entonnoir. Cette dernière disposition peut être remplacée par un entonnoir mobile à douille recourbée. — L'acide nitrique et la benzine coulant ensemble dans l'entonnoir achèvent de se mélanger dans la partie courbée du tube, y réagissent l'une sur l'autre, et la nitrobenzine, en suivant toute la longueur du tube, s'y refroidit suffisamment pour être recueillie à sa sortie par la partie inférieure.

Quatrième procédé. — Les appareils pour l'emploi de l'acide nitrique fumant sont chers, et cet acide est dangereux à manier. Aussi beaucoup de fabricants emploient-ils aujourd'hui, pour cette raison, un mélange (1) d'acide nitrique et d'acide sulfurique à 66°, ce mélange variant en ses proportions d'après la force de l'acide nitrique qu'il faut ramener à l'état monohydraté.

Les acides nitriques employés doivent être à 40° au moins, plutôt supérieurs.

1° Dans un ballon en verre de la contenance de 10 litres, on introduit 3 kilog. de benzine bien rectifiée ; on

(1) Nous rappellerons que l'idée de l'emploi d'un mélange d'acide nitrique et d'acide sulfurique est due à Mansfield. — Voir sa patente.

place le ballon dans un bain de sable, et on y ajoute un mélange de 2 kilog. d'acide nitrique à 40° et 2 kilog. d'acide sulfurique à 66°. Pour favoriser la réaction, on chauffe très-légèrement. Au bout de quelque temps, il se manifeste une vive effervescence, accompagnée d'un dégagement abondant de vapeurs nitreuses. On rend rapide et plus complète l'action du mélange acide sur la benzine, par une agitation fréquente du ballon.

L'opération, qui doit se faire sous la hotte d'une cheminée tirant bien, dure de 7 à 8 heures; on reconnaît qu'elle est terminée quand les vapeurs nitreuses et colorées cessent de se produire par l'agitation du ballon.

Le mélange d'acides et de nitrobenzine est alors versé dans un grand entonnoir en verre, muni d'un robinet, et placé au-dessus d'un flacon. Après quelques minutes de repos, l'essence vient nager sur les acides. Comme ceux-ci ont une couleur beaucoup plus claire que celle de l'essence, dont la nuance est jaune-brun, la séparation en est extrêmement facile à l'aide du robinet placé sur la douille de l'entonnoir. La nitrôbenzine est ensuite soumise à des lavages dont nous indiquerons tout à l'heure la nature.

2° La benzine peut être ajoutée peu à peu au mélange acide, une petite quantité chaque jour, en ayant soin d'agiter souvent, car ici les produits forment deux couches, et l'agitation est nécessaire pour la mise en contact des matières. Une semblable fabrication est souvent réglée de telle sorte qu'il faut 2 ou 3 semaines pour arriver à la complète transformation; elle exige aussi un excès d'acide assez grand.

Cependant, disent MM. Depouilly frères, une grande fabrication, suivant cette méthode, donne de bons résultats et comme produits et comme rendement; il faut avoir l'emploi des acides restants.

En Angleterre, et maintenant en France, on a modifié ce procédé pour le rendre plus rapide : on agit dans des appareils fermés, dans le genre de ceux qui, en Angleterre, servent à la fabrication de l'aniline.

La benzine et le mélange acide arrivent en filets par

deux écoulements réglés, un agitateur mécanique met sans cesse les matières en contact parfait. On laisse la chaleur de la réaction agir en partie et on emploie des acides nitriques très-concentrés. La transformation en nitrobenzine se fait très-rapidement, et la quantité d'acide nécessaire est pour ainsi dire théorique. Un serpentin reçoit la benzine qui distille en échappant à la réaction.

Procédé de M. Moutier (1).—Cet habile industriel fabrique de la nitrobenzine en employant l'acide nitrique faible, sans addition d'acide sulfurique.

Cet acide faible est placé dans une chaudière chauffée au bain-marie, munie d'un thermomètre, d'un trou d'homme, de deux tubes, l'un pour l'arrivée de l'acide, l'autre pour l'introduction de la benzine, et d'un tube de sûreté communiquant à un serpentin placé dans un réfrigérant. C'est dans l'acide faible ainsi chauffé que M. Moutier fait arriver la benzine, qui se transforme, en quelques heures, en bonne nitrobenzine.

FABRICATION DE LA NITROBENZINE AVEC LE PÉTROLE.

Procédé de M. WAGNER (2).

L'acide azotique concentré et fumant exerce peu d'action sur le pétrole rectifié; mais si on introduit celui-ci dans un mélange d'acides sulfurique et azotique concentrés, qu'on place dans un mélange réfrigérant, le pétrole est attaqué et se colore en jaune. En favorisant l'action du mélange acide sur le pétrole par une agitation fréquente et soutenue, le pétrole acquiert, au bout de quelques jours, les propriétés de l'essence d'amandes amères (nitrobenzole). On le sépare donc de l'acide sur lequel il nage et on n'a qu'à le laver d'abord avec l'eau, puis avec une solution étendue de carbonate de soude, pour le rendre propre à des applications. Son odeur d'amandes amères se développe aussitôt après les lavages à l'al-

(1) M. Moutier, *fabricant de nitrobenzine, à Gennevilliers* (Seine). Brevet du 29 juin 1865, nº 63,659.

(2) *Le Technologiste*. T. 17, avril 1856.

cali ; elle était masquée auparavant par une autre odeur nitreuse pénétrante. La portion volatile du pétrole fournit donc un produit analogue au nitrobenzole.

Quand on emploie du pétrole non rectifié, il se forme aussi, indépendamment du produit précédent, une résine brune (analogue au musc artificiel de l'huile volatile de succin), qui communique au produit nitrogéné une odeur pénétrante de musc.

Ces observations trouveront peut-être quelques applications dans la parfumerie.

PRÉPARATION DE LA NITROBENZINE PAR LE GAZ D'ÉCLAIRAGE.

Procédé de M. R. Böttger (1).

On fait passer, d'une manière continue, un courant de gaz d'éclairage fabriqué soit avec la houille, soit avec la résine, à travers de l'acide hypoazotique. Cet acide ne tarde pas à s'échauffer fortement, tandis que le gaz qui s'en échappe et qu'on enflamme ne brûle plus avec le même éclat qu'auparavant. Ce gaz a été, en effet, entièrement dépouillé, par ce traitement, de toute la benzole qu'il renfermait, et dont la quantité, très-considérable dans le gaz dit de résine, contribue singulièrement à l'intensité de la lumière de sa flamme. Si, après avoir fait ainsi agir le gaz sur l'acide hypoazotique pendant environ une demi-heure, on étend celui-ci d'une grande quantité d'eau, on voit se déposer, sur le fond du vase, une couche assez épaisse de nitrobenzine qu'on purifie par les moyens connus et qui ne diffère en rien de celle préparée par d'autres procédés.

Si l'on fait passer le courant de gaz de résine, non plus dans l'acide hypoazotique, mais dans l'alcool absolu, et qu'on ajoute ensuite un excès d'eau, il se sépare à la surface de la benzole impure. Le gaz, par ce traitement, perd également beaucoup de son pouvoir éclairant.

Enfin, si l'on fait passer du gaz d'éclairage bien dé-

(1) *Le Technologiste*. T. 16, novembre 1854.

pouillé d'acide carbonique à travers une solution filtrée de chlorure de chaux, il se forme, en peu d'instants, en même temps qu'un précipité de carbonate de chaux, une quantité assez notable de prétendue huile de gaz oléfiant.

Épuration et lavage des nitrobenzines brutes.

Quel que soit le moyen employé pour obtenir la nitrobenzine, quand la réaction est terminée, ce qui est facile de reconnaître à la décoloration des produits, on étend d'eau l'acide restant, afin de déterminer la séparation complète de la nitrobenzine. Cette addition d'eau peut être réglée de manière à conserver à l'acide une force déterminée le rendant encore utilisable à certains emplois ; ainsi on peut conserver à l'acide sulfurique, plus ou moins chargé d'acide nitrique, une concentration de 50 à 55° Baumé. — Ce liquide acide peut servir dans les chambres de plomb à la fabrication de l'acide sulfurique.

La nitrobenzine et l'acide étendu se superposent en deux couches (la nitrobenzine au-dessus) que l'on sépare par décantation, par l'emploi de grands entonnoirs en verre ou en grès, dont la douille est munie d'un robinet de même matière.

La nitrobenzine est alors lavée à l'eau tiède, puis avec une solution très-faible de carbonate de soude, enfin de nouveau à l'eau.

Les lavages de la nitrobenzine doivent être faits avec le plus grand soin, car ils sont une des plus grandes causes de perte. Les nitrobenzines mal épurées, mal lavées, gardent des acides et des vapeurs nitreuses, et donnent des anilines impures, les vapeurs nitreuses réagissant sur une partie de l'aniline formée et donnant des produits goudronneux.

Procédé de lavage de MM. Depouilly frères. — Ces chimistes ont proposé de « neutraliser les nitrobenzines avec un léger excès d'ammoniaque. » Il se forme des sulfates, nitrates et nitrites d'ammoniaque. On chauffe à 105 ou

110° C.; le nitrite se décompose en azote et en vapeur d'eau, et les nitrates et les sulfates restent insolubles; on n'a plus qu'à filtrer. On obtient ainsi des nitrobenzines en très-bon état pour la fabrication de l'aniline.

Distillation des nitrobenzines. — Les nitrobenzines, après avoir été lavées, étaient autrefois distillées, et, comme pour la benzine, on obtenait des nitrobenzines de points d'ébullition complétement différents.

Encore aujourd'hui, dans certaines usines, on fait cette distillation, surtout pour la préparation des belles essences de mirbane employées par la parfumerie.

A ce propos, nous ferons connaître le mode de préparation de la nitrobenzine pour parfumerie et les arts, proposé et employé, en Allemagne et en Angleterre, par M. H. Vohl. Ce procédé de distillation de la nitrobenzine par la vapeur d'eau remonte à 1862-1863.

Procédé de M. Vohl. — « Lorsqu'on met en contact le benzole du commerce avec l'acide nitrique fumant, on obtient, comme on sait, le nitrobenzole; mais partout on élève cette plainte que les premières portions qui passent à la distillation acquièrent à la rectification une odeur insupportable qui les fait rejeter du commerce de la parfumerie.

« La présence de ce corps éminemment odorant et désagréable est due à une certaine proportion dans le premier benzole d'une huile sulfurée (1), qui a besoin d'être éliminée, si on veut obtenir une essence artificielle d'amandes amères, d'une odeur agréable.

« Pour opérer cette élimination, on soumet le benzole du commerce à la distillation, jusqu'à ce que le point d'ébullition se soit élevé entre 82° et 83° C. Le corps sulfuré passe dans le produit distillé, et on a un benzole assez pur dans le résidu. Ce dernier corps est alors combiné à l'acide nitrique de la manière connue, puis lavé

(1) Nous rappellerons que cette huile sulfurée a été pour la première fois isolée (en 1847) par Mansfield, qui lui a donné le nom d'*alliole*.

trois à quatre fois avec de l'eau, et après y avoir ajouté quelques centièmes en poids de carbonate de soude, afin de neutraliser les dernières traces d'acide nitrique, on le chasse par la vapeur d'eau. Les premières portions du produit distillé ne renferment que des traces de cette huile sulfurée, les portions qui suivent sont du nitrobenzole pur.

« Afin de ne pas éprouver de perte par la solubilité du nitrobenzole dans l'eau, l'appareil est monté de façon que l'eau qui distille retourne au générateur de vapeur, et, par conséquent, on peut distiller des volumes illimités de nitrobenzole avec une quantité minime d'eau.

« Avec 100 parties en poids d'eau, transformée en vapeur à la tension de l'atmosphère, on peut distiller 16,178 parties en poids de nitrobenzole. La quantité de ce nitrobenzole dissous dans l'eau s'élève à 0,183 0/0. A l'aide du sel marin, on élimine ensuite le nitrobenzole de l'eau. Toutefois, si le générateur de vapeur est convenablement disposé pour être alimenté par l'eau de condensation, le traitement par le sel marin devient tout-à-fait superflu. On prépare absolument de la même manière le nitrotoluole, le nitrocumole, etc.

« L'appareil qui sert à la préparation du nitrobenzole est le même que celui dont je fais usage pour distiller l'aniline. »

Rendement des benzines en nitrobenzine. — Les rendements que l'on obtient maintenant en grande fabrication sont considérables ; ils varient de 130 à 135 pour 100 du poids de la benzine, soit 10 pour 100 au-dessous de la théorie pour un mélange de 1 partie de benzine et de 2 parties de toluène.

Il est probable que l'on arriverait à des produits plus parfaits comme pureté et comme rendement en opérant séparément, comme le fait déjà M. Coupier, sur de la benzine, du toluène, du xylène, du cumène, etc. ; car, ainsi que nous l'avons déjà dit, les hydrocarbures ne sont pas également sensibles à l'action de l'acide nitrique.

L'attaque du toluène par l'acide nitrique est beaucoup

plus vive que celle de la benzine. Comme preuve de ce fait, MM. Depouilly frères citent la présence dans les acides ayant servi à la fabrication des nitrobenzines commerciales de l'acide nitrodracylique, isomère de l'acide nitrobenzoïque $C^{14} H^5 (Az O^4) O^4$, évidemment dérivé par oxydation du nitrotoluène $C^{14} H^7 (Az O^4)$ et non de la nitrobenzine $C^{12} H^5 (Az O^4)$.

En outre, le toluène est attaqué, même à froid, par l'acide sulfurique à 66° ; la benzine ne l'est pas.

Les fabricants de nitrobenzine livraient, il y a quelques années, et livrent encore aux arts trois sortes de nitrobenzines. Voici ce que nous disions à ce sujet, en 1862, dans notre mémoire sur l'analyse des benzines, nitrobenzines et anilines du commerce :

« On distingue dans le commerce trois sortes de nitrobenzines (1).

« 1° Une nitrobenzine dite *légère*, distillant de 200 à 210°, laissant un résidu noir, très-fluide de 3 à 5 pour 100. (Il y a des fabricants qui recueillent cette nitrobenzine de 205 à 210°.)

« Cette nitrobenzine est fabriquée avec des benzines très-légères, distillant de 80 à 95° (toujours avant 100°).

« La densité au pèse-liqueur Baumé est de 24° fort. C'est la véritable essence de mirbane.

« 2° Une nitrobenzine plus lourde, distillant de 210 à 220°, soit :

3 à 4	pour 100,	avant 210°.
78 à 80	id.	de 210 à 220°.
16	id.	de résidu noir.

« Elle pèse 23° Baumé. — Son odeur grasse la fait rejeter des parfumeurs comme essence de mirbane.

« 3° Enfin, une nitrobenzine très-lourde, distillant de 222 à 235°, avec des traces à 190°, soit :

(1) Ces renseignements sur les différentes nitrobenzines m'ont été fournis en 1862 par MM. Sydney-Langlois et Rajicky, anciens fabricants de ces produits, le premier à Puteaux, le second à Ivry-sur-Seine.

10 pour 100 à 222°.
70 id. de 222 à 230°.
15 id. de 230 à 235°.
5 id. de résidu noir fluide.

« Elle pèse 21° Baumé faible.

« Cette nitrobenzine est employée de préférence par les fabricants pour produire de l'aniline donnant le bleu.

« En présence d'une pareille diversité, on ne peut admettre que ce soit le même produit, les différences, comme point d'ébullition, sont bien tranchées, et si l'on soumet ces trois nitrobenzines aux mêmes réactions, elles donnent des caractères complétement différents. Cependant ces trois nitrobenzines, soumises aux agents réducteurs, donnent indifféremment de l'aniline propre à faire des couleurs violettes ou rouges.

« On serait tenté de croire que la bonne nitrobenzine du commerce, l'essence de mirbane surfine, celle en un mot qui distille de 200 à 210 degrés pour un fabricant, et de 205 à 210 degrés pour l'autre, doit contenir la plus grande quantité de nitrobenzine pure; il n'en est rien, car la nitrobenzine chimiquement pure, bout à 213 degrés (Gerhardt, t. III, p. 8). Par conséquent, si l'on veut fabriquer de l'aniline, il faut donc prendre de préférence la nitrobenzine distillant de 210 à 220 degrés. C'est d'ailleurs avec cette nitrobenzine que sont fabriquées les bonnes anilines du commerce.

« Néanmoins, les autres nitrobenzines traitées par les agents réducteurs produisent aussi des anilines donnant des couleurs rouges, bleues ou violettes. Ainsi la nitrobenzine lourde de 222 à 235 degrés, est préférée pour faire l'aniline donnant le bleu.

« En résumé, nous pouvons dire que, comme pour la benzine, on ne fabrique pas industriellement de la nitrobenzine chimiquement pure, et que les produits nitrés appelés indifféremment nitrobenzines, ne sont en somme que des mélanges de nitrobenzine réelle avec une grande quantité de ses homologues, d'une part, et des composés nitrés provenant de l'action de l'acide azotique sur les carbures liquides et solides contenus dans la benzine, de

l'autre; il est bien évident, par exemple, que le nitrotoluène est contenu en forte proportion dans la nitrobenzine très-lourde (de 222 à 235 degrés), puisque ce nitrotoluène bout à 225 degrés. »

Le chapitre III de ce livre renferme les caractères chimiques nouveaux qui permettront de reconnaître une nitrobenzine d'une autre, et qui viennent prouver combien ces produits sont peu les mêmes, et qu'il y a des différences tranchées, même entre les nitrobenzines de même point d'ébullition, mais de fabrique différente.

CHAPITRE II.

CARACTÈRES A L'ÉTAT DE PURETÉ DES PRINCIPAUX CORPS NITRÉS DÉRIVÉS DES HYDROCARBURES DE LA HOUILLE.

Dans ce chapitre, nous examinerons les caractères des dérivés nitrés des principaux hydrocarbures de la houille, passés en revue dans le livre précédent.

NITROBENZINE.

Syn. : NITROBENZIDE (Mitscherlich).
NITROBENZOLE.
NYTROBENZINE.
NITROBENZOL.
ESSENCE DE MIRBANE (M. Colas).
LA MIRBANE.
ESSENCE D'AMANDES AMÈRES ARTIFICIELLE.
BENZINE MONONITRÉE.

Formule : $C^{12}H^5(AzO)^4$. Pelouze et Fremy (1).
$C^{12}H^5NO^4$. Gerhardt (2).
$\left.\begin{matrix}(C^6H^5)(NO^2)\\(C^6H^5)NOO\end{matrix}\right\}$ Hofmann (3).

(1) *Traité de Chimie générale.* 3e édition, tome VI, p. 44.
(2) *Traité de Chimie organique.* T. III, p. 8.
(3) *Leçon d'Hofmann, à l'Institution royale de Londres.* Moniteur scientifique. T. IV, 138e livraison, p. 585.

$C^{12}H^5O^4Az$. Mitscherlich et Mulder (1).
$C^{12}H^5NO^4$. Mitscherlich.

Composition élémentaire.

	D'après Mitscherlich (1).			D'après Mulder (1).
Carbone. . .	917.220	58.920	58.53	58.35
Hydrogène.	62.397	4.018	4.08	4.07
Azote. . . .	177.040	11.370	11.20	»
Oxygène. .	400 000	25.692	25.99	»
	1556.657	100.000	100.00	

Historique. — Découverte par Mitscherlich en 1834, et nommée par cet éminent chimiste *nitrobenzide* (2), elle fut étudiée successivement par MM. Mansfield, Colas, Laroc-que, Mulder, Lauth, Scheurer-Kestner, Zinin, Hofmann, Church, Kalle, Deville, Muspratt et Hofmann, Gerhardt, Laurent et Gerhardt, Coupier, etc.

C'est Mansfield qui, le premier, appela *nitrobenzole* le corps nitré découvert par Mitscherlich.

Dans le chapitre précédent, nous avons donné l'historique de la fabrication industrielle de la nitrobenzine. Nous n'y reviendrons pas.

Préparation. — 1° On prépare la nitrobenzine, ainsi que nous l'avons vu dans le chapitre précédent, en attaquant la benzine soit par l'acide nitrique fumant, soit par un mélange d'acide nitrique et d'acide sulfurique à 66°, soit enfin par de l'acide nitrique faible (procédé Moutier).

2° La nitrobenzine prend encore naissance par l'action de la chaleur sur quelques nitrobenzoates.

3° La nitrobenzine, d'après les recherches de M. H. Schiff (3), est aussi un des produits de l'action de l'acide nitrique sur l'essence de térébenthine.

(1) *Ann. de Ch. et de Phys.* T. VII, p. 87, et t. LXXIV, p. 90, et *Ann. de Poggendorf.* XXXI, p. 625 (Mitscherlich). — *Journal für Prakt Chemie.* XIX, p. 375 (Mulder).
(2) *Poggendorf.* — T. 31, p. 625.
(3) *Le Technologiste*, avril 1861.

« Quand on fait réagir l'acide azotique concentré sur l'essence de térébenthine, on obtient, comme on sait, dit M. H. Schiff, une substance résineuse, une liqueur résineuse et une liqueur colorée en jaune orangé. Si l'on évapore le tout à une douce chaleur, on obtient une masse jaune foncé qui se durcit en refroidissant et qui, quand on la chauffe, se boursouffle considérablement. Si l'on ajoute à cette masse du sable quarzeux et qu'on la soumette à la distillation sèche, on obtient comme produit de l'eau qui a une réaction très-acide et un volume presque égal d'un liquide brun oléagineux. La portion de cette huile qui, à la distillation, passe entre 200 et 220° C., consiste en grande partie en nitrobenzole. »

Caractères distinctifs. — *Azoxybenzide*, *Azobenzide*, *Benzidine*.—La nitrobenzine pure se présente sous la forme d'un liquide jaunâtre, à la température ordinaire, d'une densité de 1,209 à 15° C., et qui, refroidie à 3°, cristallise en aiguilles.

La densité de vapeur varie entre 4.4 et 4.35.

Son poids atomique est de 1556.85 ou 1556.657. D'après ce poids atomique, la densité de vapeur (calculée) serait de 4,294 (Berzélius.)

La nitrobenzine liquide bout à 213°. La distillation doit se faire avec précaution, de crainte des détonations; d'après M. Lauth, on évite ces dernières en opérant la distillation sur de la chaux.

Elle a une saveur sucrée, et son odeur rappelle celle des amandes amères. Lorsque la nitrobenzine est bien pure, cette odeur est très-suave, plus chaude que celle des amandes amères et rappelant un peu celle de la cannelle.

L'odeur de la nitrobenzine la fait employer dans la parfumerie, où elle est connue sous le nom de *mirbane* ou d'*essence de mirbane*, nom qui lui fut donné en 1848 par M. Colas.

Quoique d'une odeur moins fine et moins suave que l'essence d'amandes amères, la nitrobenzine a sur cette dernière l'avantage d'être moins altérable sous l'influence des alcalis.

La nitrobenzine est presque insoluble dans l'eau, à laquelle elle communique son odeur, mais elle se dissout facilement, et en toutes proportions, dans l'alcool, l'éther et les essences.

Les acides sulfurique et nitrique concentrés la dissolvent aussi fort aisément; l'addition d'eau la précipite de nouveau de ces solutions. On peut la distiller sans altération avec ces mêmes acides étendus d'eau.

Chauffée fortement avec de l'acide sulfurique concentré, elle se colore et dégage du gaz sulfureux.

Bouillie longtemps avec de l'acide nitrique fumant, la nitrobenzine se transforme en *binitrobenzine*. — Celle-ci se forme très-rapidement si, au lieu d'acide nitrique seul, on emploie un mélange de cet acide avec l'acide sulfurique.

Les alcalis caustiques en solution et l'ammoniaque aqueuse, ainsi que la chaux vive ou hydratée, n'attaquent guère la nitrobenzine, même à l'ébullition.

Mais les alcalis en solution alcoolique bouillante réagissent avec énergie sur la nitrobenzine et la transforment en *azoxybenzide* ou *azotobenzide* (1) et en un acide noir qui reste combiné avec l'alcali employé.

« L'*azoxybenzide* est un corps très-intéressant qui mérite, dit M. Kopp, d'être examiné de plus près, car il se forme également dans les circonstances dans lesquelles l'aniline prend naissance et peut ainsi occasionner une perte d'aniline. »

Pour préparer l'azoxybenzide, on dissout 1 volume de nitrobenzine dans 8 à 10 volumes d'alcool, et on ajoute à cette solution un poids de potasse caustique fondue égal à celui de la nitrobenzine.

Le mélange s'échauffe beaucoup jusqu'à bouillir, et devient brun. — On agite bien et on entretient l'ébullition pendant quelques minutes. Par le refroidissement, il se dépose quelquefois des cristaux bruns; on décante

(1) Ce nom d'*azotobenzide* a été donné par Mitscherlich qui a découvert ce corps. (Poggendorf-Annal. T. 52, p. 225, et Annuaire de Berzelius, année 1837, p. 262.)

le liquide surnageant et on le distille jusqu'à ce qu'il se produise deux couches de liquide dans la cornue. La couche supérieure est brune, huileuse; décantée et lavée à l'eau chaude, elle se prend par le refroidissement en une masse d'aiguilles brunes. — La couche inférieure est une solution aqueuse de potasse caustique, et d'un mélange de plusieurs sels potassiques, insoluble dans l'alcool. — Dans le récipient, on retrouve l'alcool distillé.

Les cristaux bruns de la couche supérieure sont exprimés et on les fait recristalliser dans l'alcool ou l'éther. — On les décolore facilement en faisant passer un courant de chlore dans la solution alcoolique. Ils perdent alors promptement toute teinte brune et deviennent d'un jaune de soufre. Ils s'obtiennent ainsi en aiguilles quadrilatères brillantes. Cristallisés dans l'éther, ces cristaux atteignent souvent une longueur de 30 millimètres sur 2 d'épaisseur. — Deux parties de nitrobenzine donnent sensiblement une partie et demie d'azoxybenzide pur.

L'azoxybenzide est dur comme du sucre, sans odeur ni saveur; il est insoluble dans l'eau, mais très-soluble dans l'alcool et surtout dans l'éther. — Il fond à 36° et se prend par le refroidissement en une masse radiée. Ce corps est inattaquable par les acides chlorhydrique et sulfurique étendu et par les alcalis aqueux ainsi que par l'ammoniaque liquide.

D'après M. Béchamp, l'azoxybenzide doit avoir la même composition que la fuchsine. Il résiste à l'action du chlore, mais est attaqué par le brome. — L'acide sulfurique concentré le dissout à chaud et paraît produire un acide copulé. L'acide nitrique étendu n'attaque que faiblement l'azoxybenzide, mais l'acide fumant le dissout à froid, s'échauffe, dégage des vapeurs rouges, et produit un dérivé nitré, l'*azoxybenzide nitré* $C^{24} H^3 (AzO^4) Az^2 O^2$, qui cristallise en petites aiguilles jaunes, dont nous devons mentionner un des caractères saillants sur lequel nous appelons l'attention des chimistes.

Ce corps nitré, traité par une solution alcoolique chaude de potasse caustique, s'altère en donnant une so-

lution d'un *rouge-brun foncé*, laquelle étendue d'eau, laisse précipiter une poudre rouge jaunâtre qui, exprimée et recristallisée dans l'essence de térébenthine bouillante, se dépose à l'état de poudre cristalline d'un rouge orangé.

Traité par le sulfhydrate d'ammoniaque ou par l'acide sulfureux, l'azoxybenzide se transforme en une base, la *benzidine* ($C^{24} H^{12} Az^2$) dont nous parlerons tout à l'heure.

Soumis à la distillation sèche, l'azoxybenzide donne d'abord de l'aniline, puis une masse butyreuse rouge renfermant un nouveau corps, l'*azobenzide* ($C^{24} H^6 Az^2$).

L'azobenzide peut aussi être préparée en distillant simplement un mélange de nitrobenzine et d'une solution alcoolique de potasse. Vers la fin, l'azobenzide distille sous forme d'une huile rouge qui, par le refroidissement, se concrète en gros cristaux, qu'on exprime et qu'on purifie par plusieurs cristallisations dans l'alcool ou l'éther, ou par une nouvelle distillation. — Pur, l'azobenzide se présente sous forme de belles paillettes d'un rouge jaunâtre, très-peu solubles dans l'eau, fusibles à 65° et bouillant à 193°.

Traité par l'acide nitrique fumant, l'azobenzide produit deux composés nitrés dont l'un, l'*azobenzide mononitré* $C^{24} H^9 (AzO^4) Az^2$, cristallise en petites aiguilles légèrement pailletées d'un jaune orangé pâle ; et l'autre, l'*azobenzide binitré* $C^{24} H^9 (AzO^4)^2 Az^3$, cristallise en belles aiguilles rouges.

Traités par le sulfhydrate d'ammoniaque, ces deux composés nitrés donnent une nouvelle base, la *diphénine*, base jaune que les acides nitrique et chlorhydrique dissolvent avec une couleur rouge.

L'azobenzide, comme l'azoxybenzide, traité par les agents réducteurs, se transforme aussi en *benzidine*, sur les propriétés de laquelle nous reviendrons dans le livre relatif à l'*aniline*, ses homologues ou ses isomères.

Avant d'examiner les caractères distinctifs et les propriétés des composés nitrés dérivés des homologues de la benzine, parlons de la *binitrobenzine*.

BINITROBENZINE.

Syn. : BINITROBENZIDE.
BENZINE BINITRÉE.

Formule : $C^{12}H^{4}(AzO^{4})^{2}$. Pelouze et Frémy.
$C^{12}H^{4}(NO^{4})^{2} = C^{12}H^{4}N^{2}O^{8}$. Gerhardt.
$C^{12}H^{6}(NO^{4})N$. (E. Kopp.)
$C^{14}H^{4}Az^{2}O^{8}$. Deville. Hofmann et Muspratt.

Composition centésimale.

	Deville.			
	Trouvée.		Calculée.	Hofmann et Muspratt.
Carbone. . .	42.70	»	42.77	43.26
Hydrogène.	2.56	»	2.38	2.42
Azote. . . .	»	17.1	16.83	»
Oxygène. .	»	»	38.02	»
			100.00	

Historique. — La *binitrobenzine* a été découverte et étudiée pour la première fois, en 1841, par M. Henri Sainte-Claire Deville (1).

Son étude a été reprise en 1845, par MM. Hofmann et Muspratt (2).

Depuis, elle a été étudiée soit dans sa production, soit dans ses dérivés, par MM. Zinin, Hofmann, Gottlieb, etc.

Préparation (3). — La binitrobenzine se prépare avec la plus grande facilité, en versant goutte à goutte de la benzine ou de la nitrobenzine dans un mélange de parties égales d'acide nitrique fumant et d'acide sulfurique concentré, tant que les liquides se mélangent.

En maintenant ce mélange en ébullition pendant quelques minutes, il se prend par le refroidissement en une bouillie épaisse de binitrobenzine, qu'on purifie aisément

(1) Deville, *Ann. de Chim. et de Phys.*, 3e série. T. 3, p. 187.
(2) Hofmann et Muspratt, *Ann. der Chem. und Pharm.* T. LVII, p. 201 et 214, et *Annuaire de Berzelius*, année 1847.
(3) Gerhardt, *Traité de Chimie organique*, 3e vol., p. 9.

par des lavages à l'eau. Une seule cristallisation dans l'alcool fournit ce corps en longs prismes brillants, qui fondent au-dessus de 100°, et cristallisent de nouveau par le refroidissement, en une masse radiée.

La binitrobenzine est très-soluble dans l'alcool bouillant.

Traitée par les agents réducteurs, elle donne deux bases; dans un cas, la *nitrosophénylíne* et, dans l'autre, la *nitraniline*.

Nous reviendrons sur les propriétés, les caractères et les applications possibles de ces deux bases artificielles, dans le livre V suivant, qui traite de l'aniline, de ses homologues et de leurs dérivés.

NITROTOLUÈNE.

Syn. : NITROTOLUOL.
NITROTOLUOLE.
NITROBENZOÈNE.
NITROBENZOÉNASE (Deville).
TOLUÈNE NITRÉ.

Formule : $C^{14}H^{7}(AzO^{4})$. Pelouze et Fremy.
$C^{14}H^{7}(NO^{4})$. Gerhardt.

Composition centésimale, d'après M. DEVILLE (1).

	Trouvée.				Calculée.	
Carbone.. .	61.20	61.28	61.07	»	61.18	61.23
Hydrogène.	5.28	5.20	5.25	»	5.26	5.12
Azote. . . .	»	»	»	10.75	10 75	10 32
Oxygène. .	»	»	»	»	22.81	23.33
					100.00	100.00

Historique. — Le nitrotoluène a été découvert et étudié par M. Henri Sainte-Claire Deville, en 1841. Ce chimiste lui avait donné le nom de *nitrobenzoenase*, et plus tard celui de *nitrobenzoène*.

(1) Deville (1841), *Ann. de Chim. et de Phys.*, 3e série. T. III, p. 178.

Depuis cette époque, le nitrotoluène a été étudié par MM. Cahours, Wilson, Mansfield (1847), Cannizaro, Muspratt et Hofmann, Anderson, Mobley et Abel, etc.

M. Coupier fabrique aujourd'hui le nitrotoluène industriellement.

Préparation (1).—On prépare ce corps en versant, dans l'acide nitrique fumant et refroidi, du toluène, jusqu'à ce que celui-ci ne se dissolve plus immédiatement. On sépare alors le nitrotoluène en ajoutant beaucoup d'eau à la solution. (Voir au bas de la page 221.)

Propriétés. — Le nitrotoluène pur est un liquide dont l'odeur rappelle celle des amandes amères. Sa saveur est sucrée, puis un peu amère et piquante.

Sa densité est de 1.180 à 16°.5; sa densité de vapeur est de 4.95. — Il bout à 225°.

La potasse liquide l'attaque vivement et le dissout en se colorant en rouge; si l'on sursature la liqueur par l'acide chlorhydrique, on obtient une substance brune et pulvérulente.

Certains agents réducteurs le convertissent en *toluidine.*

Traité par une solution de sulfite d'ammoniaque, le nitrotoluène est également réduit. — Mais, dans ce cas, il se forme du *thiotoluate d'ammoniaque*, qui constitue des paillettes fines et soyeuses, inaltérables à l'air sec, mais qui se décomposent peu à peu à l'air humide en se colorant en *rouge.*

Le sesquichlorure de fer colore en *rouge pourpre* la solution aqueuse de thiotoluate d'ammoniaque.

BINITROTOLUÈNE. — $C^{14}H^{6}(AzO^{4})^{2}$. Pelouze et Frémy.
$C^{14}H^{6}(NO^{4})^{2}$. Gerhardt.

Le *binitrotoluène* a été découvert par M. H. S.-C. Deville (2), en 1841; il a, depuis, été étudié par M. Cahours (3).

(1) Gerhardt, *Traité de Chimie organique.* T. III, p. 567.
(2) Deville (1841), *loc. cit.*
(3) Cahours, *Compt.-Rend. de l'Acad.* T. 30, p. 320.

On le prépare facilement en traitant le toluène par un mélange d'acide sulfurique et d'acide nitrique fumant.

Il forme des aiguilles, fusibles à 70°.

Il bout à 300° en se colorant.

La potasse l'attaque en donnant une liqueur rouge, qui précipite par les acides une substance brun-rouge.

Les agents réducteurs le transforment en une base appelée la *nitrotoluidine*, homologue de la *nitraniline*.

NITROXYLÈNE.

Syn. : NITROXYLOL.
XYLÈNE NITRÉ.

Formule : $C^{16} H^{10} (AzO^4)$.

Le nitroxylène s'obtient comme le nitrotoluène en attaquant le xylène par l'acide nitrique fumant.

Le nitroxylène, découvert en 1850 par M. Cahours (1), est une huile jaune, plus pesante que l'eau, d'une odeur moins agréable que celle de la nitrobenzine.

La dissolution alcoolique du nitroxylène, traitée par le sulfhydrate d'ammoniaque, donne la *xylidine*, alcali semblable à la toluidine.

NITROCUMÈNE.

Syn. : NITROCUMOL.
NITROCUMOLE.
NITROCUMINE (Dictionnaire des analyses chimiques de Violette et Archambault).
CUMÈNE NITRÉ.

Formule : $C^{18} H^{11} (AzO^4)$. Pelouze et Fremy.
$C^{18} H^{11} (NO^4)$. Gerhardt.

Historique. — Le nitrocumène a été découvert en 1848 par M. Cahours (2) ; presque en même temps, ce corps était étudié par M. E. Nicholson (3).

(1) Cahours, *Compt.-Rend. de l'Acad.* T. 30. p. 319.
(2) Cahours (1848), *Idem.* T. 26, p. 315.
(3) Nicholson, *Ann. der Chem. und Pharm.* T. LXV, p. 58.

Préparation. — Lorsqu'on fait dissoudre le cumène dans l'acide nitrique fumant, le mélange s'échauffe et développe beaucoup de vapeurs rouges; l'eau sépare du produit le nitrocumène.

Traité par le sulfhydrate d'ammoniaque, le nitrocumène est converti en *cumidine*.

Le *binitrocumène ou cumène binitré* (1) :

$C^{18}H^{10}(AzO^{4})^{2}$. Pelouze et Frémy.

$C^{18}H^{10}(NO^{4})^{2}$. Gerhardt.

On obtient ce composé en traitant le cumène par un mélange d'acide nitrique et d'acide sulfurique de Nordhausen.

Le sulfhydrate d'ammoniaque convertit le binitrocumène en *nitrocumidine*.

NITROCYMÈNE.

Syn. : NITROCYMOL.
NITROCYMOLE.

Dans aucun livre de chimie, ni dans les mémoires originaux auxquels ces livres ont puisé, nous ne constatons l'existence du *cymène mononitré*, c'est-à-dire de l'homologue de la nitrobenzine, du nitrotoluène, du nitrocumène, etc.

En effet, l'acide nitrique de concentration moyenne n'attaque pas à froid le cymène; mais, quand on chauffe le mélange, il développe des vapeurs rutilantes, et le cymène finit par se transformer, non en cymène nitré, mais en *acide toluique* ou *nitrotoluique*.

L'attaque est très-vive par l'acide nitrique fumant, mais alors il se produit en même temps une résine jaune.

Le seul dérivé nitrique du cymène est le *binitrocymène*, découvert en 1854 par Kraut (2).

Formule. — $C^{20}H^{12}(AzO^{4})^{2}$. — On prépare le *binitrocy-*

(1) Cahours (1848), *Loc. cit.*
(2) Kraut (1854), *Ann. der Chem. und Pharm.* T. XCII, p. 70.

mène en faisant tomber peu à peu du cymène dans un mélange de deux parties d'acide sulfurique concentré et de une partie d'acide nitrique fumant. On chauffe le tout à 50° environ, puis, après avoir abandonné le mélange pendant une ou deux heures on y ajoute de l'eau ; il se dépose une matière liquide qui se concrète au bout de quelque temps. On reprend ce produit par l'alcool bouillant : les matières incristallisables se déposent par le refroidissement, tandis que le *binitrocymène* cristallise par l'évaporation.

Ce corps nitré forme des tables rhombes, irisantes, fusibles à 54°, solubles dans l'alcool et l'éther, insolubles dans l'eau.

Les solutions saturées le déposent à l'état huileux. Chauffé à l'air, il se décompose avec déflagration, en laissant du charbon.

CHAPITRE III.

CARACTÈRES DES NITROBENZINES COMMERCIALES.

Les nitrobenzines commerciales soumises à l'action des réactifs ci-après indiqués (1), présentent les caractères suivants. (Les essais se font dans un tube bouché à une de ses extrémités; on emploie 3 à 4 centimètres cubes de nitrobenzine. — Les réactifs doivent être incolores et purs autant que possible.)

Nitrobenzine distillant de 205 *à* 210 *degrés* (de Puteaux).

Acide sulfurique ordinaire, à froid. — La nitrobenzine se trouble, agitation, liquide trouble, jaune sale.

A chaud, la nitrobenzine jaunit, l'acide brunit; par l'agitation les deux teintes se mêlent pour former un liquide brun trouble qui noircit de plus en plus.

Si, à ce moment, on ajoute de l'eau (8 à 10 fois le volume) et que l'on agite fortement, on obtient un liquide

(1) Extrait du Mémoire de M. Château, déjà cité, 1862.

trouble, jaune-gris, dans lequel nage un précipité floconneux lourd, jaune-gris sale.

Cette nitrobenzine provenait de la fabrique de M. Sydney-Langlois, à Puteaux.

Acide azotique ordinaire, à froid. — Ne trouble pas la nitrobenzine et ne se colore pas.

A chaud, la nitrobenzine se trouble, l'acide devient laiteux.

Acide chlorhydrique, à froid. — La nitrobenzine se trouble, l'acide ne se colore pas.

A chaud, la nitrobenzine se décolore en devenant claire, l'acide reste incolore. En refroidissant, la nitrobenzine se retrouble, l'acide devient laiteux, les deux teintes se confondent.

Potasse à l'alcool (dissolution assez concentrée). — La nitrobenzine ne se trouble pas, la potasse se colore en jaune, pas de mousse. A chaud, la nitrobenzine prend une teinte jaune d'or, la potasse un ton verdâtre. A l'ébullition, la nitrobenzine se trouble sitôt qu'on retire le tube du feu, et redevient jaune d'or et claire pendant l'ébullition; la potasse reste la même.

Ammoniaque liquide. — La nitrobenzine se trouble aussitôt, puis, par l'agitation, prend un ton rose chair, l'ammoniaque devient jaune; par une agitation un peu plus forte les deux liquides se troublent.

A chaud, la nitrobenzine se décolore et redevient claire. L'ammoniaque reste jaune d'or; retirés du feu, les deux liquides se retroublent et la nitrobenzine reprend sa couleur.

Eau de chaux. — La nitrobenzine se décolore, le réactif se colore en jaune clair et surnage la nitrobenzine.

Eau de baryte. — Forte agitation, pas d'émulsion; coloration jaune clair du réactif, la nitrobenzine devient laiteuse et blanche.

Nitrobenzine distillant de 200 à 210 degrés (d'Ivry-sur-Seine).

On va voir que cette nitrobenzine, quoique ayant à très-peu près le même point d'ébullition, diffère cependant

de la nitrobenzine de Puteaux, par certaines réactions, tout en s'en rapprochant beaucoup par les caractères généraux.

Acide sulfurique, à froid. — La nitrobenzine se trouble et devient rose chair; par l'agitation et le repos, l'acide jaunit, puis brunit.

A chaud, la nitrobenzine jaunit, puis brunit, l'acide rougit, les deux teintes se confondent un moment, mais, par le refroidissement, l'acide est tout noir, tandis que la nitrobenzine est jaune légèrement orangé. Si, à ce moment, on ajoute de l'eau (8 à 10 fois le volume), on obtient un liquide trouble, gris noirâtre.

Acide azotique, à froid. — La nitrobenzine se trouble, se fonce en couleur, l'acide ne se colore pas.

A chaud, la nitrobenzine reprend sa couleur et l'acide se colore d'abord en jaune, puis devient laiteux.

Acide chlorhydrique, à froid. — La nitrobenzine se trouble immédiatement par l'agitation, l'acide se colore en jaune rosé.

A chaud, la nitrobenzine redevient claire et l'acide perd sa couleur rosée; en refroidissant, la nitrobenzine se retrouble, l'acide surnage la nitrobenzine.

Potasse à l'alcool, à froid. — Par l'agitation, émulsion jaune, qui, par le repos, se sépare en deux couches, une supérieure, jaune d'or, l'autre inférieure, jaune rougeâtre sale.

A chaud, la potasse reste colorée en jaune et la benzine se colore en verdâtre et occupe la partie inférieure.

Ammoniaque. — Se colore aussitôt en jaune gomme-gutte, la nitrobenzine devient laiteuse; par l'agitation et le repos, les deux liquides se séparent vite.

A chaud, la nitrobenzine redevient claire, puis se retrouble en refroidissant.

Eau de chaux. — La nitrobenzine se décolore, l'eau de chaux se colore en jaune.

Eau de baryte. — Le réactif se colore en jaune chromate neutre de potasse, la nitrobenzine se décolore et se trouble.

Nitrobenzine distillant de 210 à 220 degrés (de Puteaux).

Acide sulfurique ordinaire. — La nitrobenzine se trouble, l'acide se colore aussitôt en jaune rougeâtre; par l'agitation, les deux liquides finissent par se foncer tellement qu'ils se confondent.

A chaud, l'acide brunit fortement, la nitrobenzine rougit aussi; agitation, liquide brun-noir.

Si l'on ajoute de l'eau, on obtient un liquide gris sale jaunâtre; par le repos, le précipité floconneux est gris sale jaunâtre, et le liquide surnageant est presque incolore.

Acide azotique. — Pas de trouble à froid ni à l'ébullition, mais, par le refroidissement, l'acide devient laiteux et la nitrobenzine se trouble.

Acide chlorhydrique, à froid. — La nitrobenzine se trouble aussitôt, l'acide ne se colore pas.

A chaud, la nitrobenzine devient claire; par le refroidissement l'acide devient laiteux et la nitrobenzine reste claire.

Potasse, à froid. — Se colore en jaune et surnage la nitrobenzine; agitation, émulsion jaune d'or; la nitrobenzine se décolore et se trouble ; *à l'ébullition* la potasse prend le ton d'une dissolution de bichromate de potasse et se trouble une fois retirée du feu. La nitrobenzine reste trouble et légèrement jaunâtre.

Ammoniaque, à froid. — La nitrobenzine se trouble aussitôt, le réactif jaunit, et d'autant plus qu'on agite.

A chaud, la nitrobenzine prend une belle coloration verte, l'ammoniaque reste jaune. En retirant du feu, après l'ébullition, le ton vert passe au jaune, se trouble, ainsi que le réactif. A mesure du refroidissement, le ton verdâtre disparaît.

Eau de chaux. — La nitrobenzine se colore en jaune gomme-gutte clair; le réactif ne se colore pas et surnage.

Eau de baryte. — Emulsion non épaisse; coloration jaune d'or du réactif, la nitrobenzine devient laiteuse et jaunâtre.

Nitrobenzine distillant de 210 à 220 degrés
(d'Ivry-sur-Seine).

Acide sulfurique, à froid. — La nitrobenzine se trouble, devient laiteuse, et se colore en jaune sale qui se fonce peu à peu ; l'acide se colore en jaune rougeâtre.

A chaud, l'acide se colore fortement, la nitrobenzine se colore en jaune rougeâtre, puis les deux teintes s'égalisent et deviennent presque noires. Si l'on étend d'eau, on obtient par l'agitation un liquide trouble, jaune grisâtre sale.

Acide azotique, à froid. — Même réaction qu'avec la nitrobenzine de 200 à 210 degrés de la même fabrique.

A chaud, la nitrobenzine devient claire, jaune d'or, et l'acide, après s'être coloré en jaune, devient laiteux.

Acide chlorhydrique. — La nitrobenzine se trouble immédiatement, beaucoup plus par l'agitation, elle surnage toujours l'acide. La nitrobenzine prend un léger ton rougeâtre, l'acide ne se colore pas.

A chaud, l'acide se colore en jaune verdâtre, la nitrobenzine redevient claire et toujours jaune rougeâtre ; en refroidissant l'acide se trouble.

Potasse, à froid. — S'émulsionne rapidement par l'agitation, formation de beaucoup de mousse blanche très-persistante. La potasse se colore en jaune, la nitrobenzine en jaune rougeâtre.

A chaud, à l'ébullition, la mousse disparaît et le tout se colore en orange foncé (la potasse ainsi colorée monte à la surface), la nitrobenzine, par le repos, n'est pas colorée; en refroidissant, les deux liquides se troublent.

Ammoniaque. — Le réactif se colore de suite en jaune, la nitrobenzine devient laiteuse par l'agitation, pas de mousse. Le liquide supérieur est jaune et trouble, l'inférieur est rougeâtre et également trouble.

A chaud, même réaction qu'avec la nitrobenzine, de 200 à 210 degrés ; la benzine devient couleur chair. On n'obtient pas de coloration verte de la nitrobenzine, ce qui distingue cette nitrobenzine de celle de Puteaux, qui lui correspond comme degré d'ébullition.

Eux de chaux. — Le réactif agité avec de la nitrobenzine d'Ivry ne se colore pas en jaune, la nitrobenzine ne se décolore pas.

Eau de baryte. — Agitation, émulsion épaisse, jaune clair.

Nitrobenzine très-lourde de 222 à 235 degrés (de Puteaux).

Acide sulfurique ordinaire, à froid. — La nitrobenzine se trouble aussitôt, l'acide brunit rapidement. En agitant, les deux liquides se mêlent et forment un tout rouge-brun.

A chaud, le ton passe au brun foncé.

Si l'on ajoute de l'eau, on obtient un liquide brun-noir qui, par le repos, montre un précipité floconneux de même couleur, mais moins foncé, et un liquide jaune rougeâtre.

Acide azotique, à froid. — La nitrobenzine se trouble, l'acide ne se colore pas.

A chaud, l'acide se colore un peu en jaune, la nitrobenzine devient jaune d'or; par le refroidissement l'acide devient laiteux et la nitrobenzine reste claire et toujours jaune.

Acide chlorhydrique, à froid. — La nitrobenzine se trouble, surnage l'acide, qui ne se colore pas.

A chaud, l'acide ne se colore pas; par le refroidissement la nitrobenzine et l'acide se troublent.

Potasse, à froid. — Surnage la nitrobenzine, se colore en jaune clair; par l'agitation la potasse se colore fortement en jaune foncé et se trouble ainsi que la nitrobenzine.

A chaud, la potasse prend un ton rougeâtre; les deux liquides se troublent par le refroidissement.

Ammoniaque. — Le réactif jaunit de suite, la nitrobenzine se trouble; par l'agitation, forte coloration jaune du réactif, sans trouble, la nitrobenzine prend un ton jaune légèrement verdâtre sale.

A l'ébullition, les colorations persistent, mais augmentent d'intensité. En refroidissant, les deux liquides se troublent; la nitrobenzine prend un ton chair sale.

Eau de chaux. — Agitation. La nitrobenzine se colore en jaune orange clair, et l'eau de chaux ne se colore pas, elle surnage la nitrobenzine.

Eau de baryte. — Forte agitation ; émulsion épaisse jaune orangé (couleur de sulfure d'antimoine précipité).

Mélange des nitrobenzines.

En employant la réaction avec l'ammoniaque, on peut reconnaître 50 0/0, 25 0/0, 15 0/0 de nitrobenzine de 210 à 220 degrés, dans la nitrobenzine légère de 205 à 210 degrés.

L'eau de baryte permet de reconnaître 25 0/0 de nitrobenzine lourde, de 222 à 235 degrés dans la nitrobenzine légère. Moins il y a de cette nitrobenzine lourde, moins l'émulsion est épaisse et plus elle est pâle. De plus, elle persiste beaucoup moins.

Le même réactif permet également de reconnaître 25 0/0 de nitrobenzine lourde (222 à 235 degrés dans la nitrobenzine de 210 à 220 degrés).

Essai des nitrobenzines. — Pour essayer une nitrobenzine commerciale, avant de la transformer en aniline, il faut d'abord tenir compte de sa densité, qui sera d'autant plus haute qu'elle contiendra plus de nitrobenzine et moins de nitrotoluène. La densité de la nitrobenzine à 15° C. est de 1.209, celle du nitrotoluène est de 1.180. Mais si la nitrobenzine à essayer contient des hydrocarbures non attaqués, ou des corps binitrés, la densité trouvée sera ou trop basse ou trop haute ; il faut alors avoir recours à la distillation ; la nitrobenzine distille à 213°, le nitrotoluène à 225° ; donc on doit rejeter tout ce qui passe avant 213°. Une bonne nitrobenzine, pour faire de bonne aniline, pour rouge et pour violet, doit distiller entre 215 et 230°, la majeure partie entre 220 et 227° ; elle contiendra les deux corps en proportions convenables pour faire une aniline utile. En outre, pendant la distillation il ne doit se produire que des traces de vapeurs nitreuses ou acides.

MOYEN POUR DISTINGUER L'ESSENCE D'AMANDES AMÈRES DU NITROBENZOLE (ESSENCE DE MIRBANE), ET LE MÉLANGE DE CELUI-CI AVEC CETTE ESSENCE.

Par M. Dragendorff.

Si, dans de l'essence d'amandes amères pure et incolore, on introduit du sodium, celui-ci se recouvre, avec un faible dégagement de gaz, d'une masse blanche et floconneuse.

En présence de l'alcool, le dégagement du gaz est plus rapide et plus abondant, mais toujours les flocons, si l'essence est de bonne qualité, sont parfaitement blancs.

Si on traite de même par le sodium de bon nitrobenzole exempt d'alcool, il y a un dégagement lent de gaz, sans que la liqueur brunisse d'une manière bien sensible et sans formation de flocons.

Un nitrobenzole falsifié, même par une petite quantité d'alcool, dégage très-promptement, avec le sodium, des bulles de gaz, se colore dans le cours de la première minute en brun foncé, et même en noir, et devient épais. On peut ainsi reconnaître parfaitement et sûrement un nitrobenzole allongé de 10 0/0 d'alcool.

Si on a affaire à une essence d'amandes amères qui a été falsifiée par 10 à 20 0/0 de nitrobenzine, on en mélange de 10 à 15 gouttes avec 4 à 5 gouttes d'alcool, puis on ajoute du sodium qui se recouvre non plus de flocons blancs, mais de flocons jaunes et même bruns, suivant la proportion de nitrobenzole qui a été ajoutée. La réaction se manifeste instantanément.

Quand la proportion du nitrobenzole s'élève de 30 à 50 0/0, toute la liqueur, au bout d'une minute, est devenue brun foncé et épaisse.

LIVRE CINQUIÈME.

De l'aniline, de ses homologues, de ses isomères et de ses dérivés basiques.

CHAPITRE I.

DE L'ANILINE, DE SES HOMOLOGUES ET DE SES ISOMÈRES CONSIDÉRÉS A L'ÉTAT DE PURETÉ.

Dans ce livre, nous traiterons des alcalis artificiels retirés des huiles de goudron de houille, soit qu'on les extraie directement de ces huiles, soit qu'on les obtienne par une série de transformations appliquées aux hydrocarbures neutres extraits de ces mêmes huiles, hydrocarbures que nous avons examinés dans le livre III.

Nous étudierons aussi les nouveaux alcaloïdes que la chimie obtient aujourd'hui, en faisant agir certains réactifs sur les bases au goudron de houille.

Examinons tout d'abord les propriétés, les caractères distinctifs et les modes de production des diverses bases primitives et pures, en un mot, l'aniline, la toluidine, la cumidine, et la xylidine; ce qui nous conduira à l'étude des nouvelles bases qui en dérivent et qui, elles aussi, sont la source de superbes matières colorantes

DE L'ANILINE PURE.

Syn : KRYSTALLINE (la) (Unverdorben), 1826.
CRISTALLINE } Unverborden. — D'après les ou-
CRISTALLIN (le) } vrages français.
BENZIDAM (la) (Zinin), Gerhardt.
BENZIDAME (la) id. Pelouze et Frémy.

KYANOL (le) (Runge), 1834.
BLAUEL (le) (Runge), 1834.
CYANOLE } Runge. — Annuaire des Sciences
HUILE BLEUE } chimiques de Berzélius (1837).
CYANOL (le) (Hofmann), 1843.
PHÉNYLAMINE (Hofmann).
PHÉNYL-AMMONIAQUE (Gerhardt).
AMIDE PHÉNIQUE (Hofmann).
AMMONIAQUE PHÉNYLÉE (Hofmann).
AZOTURE DE PHÉNYLE ET D'HYDROGÈNE (Gerhardt)

Formule. — Voici les diverses formules données à l'aniline par différents auteurs.

$C^{12}H^7Az$. Pelouze et Frémy.
$C^{12}H^7N$. Gerhardt.
$N\left\{\begin{matrix} C^{12}H^5 \text{ (Phényle).} \\ H \\ H \end{matrix}\right\}$ Gerhardt.
$C^6H^7Az = \left.\begin{matrix} C^6H^5 \\ H^2 \end{matrix}\right\} Az$ $C^6H^5 = 1$ at. de phényle. Schutzenberger.
$(C^6H^5)H^2Az$. Schutzenberger.
$NH^3 + C^{12}H^8 = an\,AK$. Berzélius.
NH^2, H^5C^{12}. Mansfield.
$(2Az^{12}C^{14}H + H^2O)$. M. Chevreul.
$\left.\begin{matrix} C^6H^5 \\ H \\ H \end{matrix}\right\} N$. Hofmann.
$C_{12}H_7N$. Crace-Calvert.
$\left.\begin{matrix} Ph \\ H \\ H \end{matrix}\right\}$ . . . . (Phényle). N. . . . . Hofmann.
$C^{24}H^{14}Az^2 = 4$ vol. Pelouze et Frémy.

Composition centésimale élémentaire.

Le tableau suivant donne la composition élémentaire de l'aniline d'après divers auteurs.

NOMS DES ANALYSTES.	CARBONE.	HYDROGÈNE.	AZOTE.
D'après Osmann (1). . . .	77.782	7.540	14.830
— M. Dumas (2).	910.25	87.50	177.04
Idem.	77.49	7.44	15 07
— Fritzsche (3)	78.25	7 54	14.68
Idem	78.05	7 00	14.98
Idem	78.32	7.48	»
— E. Kopp (4).	77.42	7.53	15.05
— Pelouze et Frémy (5).	900.00	87.50	175.00
Idem	77.41	7 52	15.07

Historique. — L'aniline a été découverte, en 1826, par Unverdorben (6), parmi les produits de la distillation sèche de l'indigo. Ce chimiste lui donna le nom de *krystalline*, en raison de la propriété qu'avait le corps basique qu'il venait de découvrir, de former avec les acides des sels bien cristallisés.

En 1834, M. le docteur F. F. Runge (7), professeur de technologie à Oranienbourg, démontra le premier l'existence de l'aniline dans l'huile de goudron de houille.

(1) Osmann, *Ann. de Ch. et de Phys.* 3e série. T. 9, p. 139.

(2) Dumas, *Traité de Chimie.* T. 8, p. 29.

(3) Fritzsche, *Revue scient. et ind.* T. 4, p. 44.

(4) E. Kopp, Examen comparatif du rouge d'aniline de MM. Lauth et Depouilly et de la fuchsine de MM. Renard frères et Franc, p. 25.

(5) Pelouze et Fremy, *Traité de Chimie générale.* 3e édition. T. 4, p. 685.

(6) Unverdorben (1826), *Ann. de Poggend.* T. 8, 397.

(7) Runge (1834), *Ann. de Poggendorff.* T. 31, p. 65 et 513, et t. 32, p. 331.

Ce chimiste isola ce produit, auquel il reconnut des propriétés basiques, et qu'il nomma *kyanol* (blauœl), parce que les sels obtenus avec ce produit basique et les acides, se coloraient toujours en violet sous l'action d'une solution de chlorure de chaux. (Voir à l'appendice, la note n° 2. — Lettre de M. Runge, après l'Exposition de Londres de 1862.)

En 1840, M. Fritzsche (1) découvrit *l'acide anthranilique* en faisant agir la potasse caustique sur l'indigo, et distillant avec de la chaux vive cet acide, il démontra qu'il se dédoublait en acide carbonique et en un produit basique, auquel il donna le nom d'ANILINE (d'*anil*, nom portugais de l'indigo). M. Erdmann, en rendant compte des expériences de M. Fritzsche, fit immédiatement observer que l'aniline était identique avec la Krystalline d'Unverdorben.

En 1842, M. Zinin (2), savant chimiste russe, découvrit la transformation de la nitrobenzine en aniline, par l'action des agents réducteurs.

Il crut avoir découvert une base nouvelle et lui donna le nom de *benzidam* (de benzide et de la première syllabe du mot ammoniaque); mais l'identité de la benzidam avec l'aniline fut presque immédiatement constatée par M. Fritzsche. — M. Zinin employait le sulfhydrate d'ammoniaque comme agent réducteur.

En 1843, M. Hofmann (3) (*Ann. der Chem. und Pharm.*, t. LXVII, p. 37), alors élève dans le laboratoire de Liebig, démontra que la cristalline, le kyanol, l'aniline et le benzidam, étaient un seul et même corps. A partir de cette époque, ces substances ne furent plus désignées en chimie que par le nom d'*aniline*.

(1) Fritzsche (1840), *Erdmann Journ. fur Prakt Chemie*. T. 20, p. 453.

(2) Zinin (1842), *Bullet. scientif. de St-Pétersbourg*. T. 10, n° 18, — et *Erdmann, Journ. fur Prakt Chemie*. T. 27, p. 141 ou 147-148. Tome 36, p. 98.

(3) Hofmann (1843), *Liebig, Ann. der Chem. und Pharm*. T. XLVII, p. 30.

En 1845, M. Hofmann (1) démontra que, pour préparer l'aniline, il n'était pas nécessaire de passer par l'acide anthranilique pur ; qu'il suffisait de distiller l'indigo directement avec de la potasse caustique hydratée, et que l'aniline prenait naissance par suite d'une véritable oxydation de l'indigo.

A la même date, MM. Muspratt et Hofmann (2) constatèrent que le nitrotoluène et la salicylamide donnent de l'aniline lorsqu'on les chauffe au rouge.

Quelques années après la publication des travaux de Zinin, MM. Hofmann et Genther (3) remplacèrent le sulfhydrate d'ammoniaque, employé par Zinin, par l'action de l'hydrogène produit par le zinc et l'acide chlorhydrique ou l'acide sulfurique.

A peu près à la même époque, Laurent et Hofmann (4) indiquèrent la formation de l'aniline par le dédoublement du phénate d'ammoniaque sous l'action soutenue d'une haute température.

Enfin, en 1859-1860, M. Béchamp (5) publia le procédé de réduction de la nitrobenzine par le fer et l'acide acétique, procédé qui donne en pratique les meilleurs résultats, et qui sert, exclusivement aujourd'hui, à préparer les masses considérables d'aniline employées dans la fabrication des couleurs.

L'aniline et ses sels ont également été étudiés, principalement par MM. Laurent (6), Laurent et Gerhardt (7),

(1) Hofmann (1845), *Liebig, Ann. der Chem. und Pharm.* T. LIII, p. 9 ; — LVII, p. 265 ; — LXVI, p. 129 ; — LXVII, p. 61 et 129 ; — LXX, p. 129; — LXXIV, p. 147 ; — LXXV, p. 356.

(2) Muspratt et Hofmann (1845), *Ann. der Chem. und Pharm.* T. LIII, p. 221, et t. LVII, p. 210.

(3) Hofmann et Genther, *Ann. der Chemie und Pharm.* T. CVII, p. 217.

(4) Béchamp, *Compt.-Rend. de l'Acad.* T. 39, p. 26, et *Ann. de Chim. et de Phys.* 3e série. T. XLII, p. 186.

(5) Laurent et Hofmann, *Compt.-Rend. de l'Acad.* T. 17, p. 1366, et Laurent, *Revue scientif.* T. 18, p. 278 et 280.

(6) Laurent, *Rev. scientif.* T. 18, p. 278 et 280.

(7) Gerhardt, 1845, *Journ. de Pharm.* 3e série. T. 9, p. 401, et

Barral (1), Hunt (2), Gottlieb (3), Beissenhirtz (4), Muller (5), Raewsky (6), Nicholson (7), Laurent et Delbos (8), Pebal (9), Karmrodt (10), Chancel, E. Kopp, le Dr Jacquemin, M. Jacquelain, Crace-Calvert, Gerber-Keller, Lauth, Depouilly frères, Persoz, de Luynes, Salvetat, Bary, E. Boutmy, Labouret, G. Delvaux, Drion, Girard et De Laire, Coupier et Rosensthiel, Chateau (Th.), etc., et forcément, en France et à l'étranger, par la plupart des fabricants de couleurs d'aniline ou leurs chimistes.

Modes de formation de l'aniline. — L'aniline se forme :

1° Dans l'action de la potasse sur l'indigo ou sur l'isatine (M. Fritzsche).

« On dissout de l'indigo bleu dans une lessive concentrée de potasse à l'aide de la chaleur, on dessèche la masse saline, et on la soumet à la distillation sèche. Elle se boursoufle alors considérablement en mettant en liberté de l'aniline qui se condense dans le récipient en même temps qu'il s'y rend une eau ammoniacale. Le produit est d'abord brun, mais on le décolore par la rectification. On obtient environ 18 ou 20 0/0 du poids de l'indigo (11). »

2° Dans la distillation de l'acide anthranilique ou carbanilique qui se dédoublent en acide carbonique et en aniline :

t. 10, p. 5. — *Ann. de Chim. et de Phys.* 3e série. T. 37, p. 326. — Laurent et Gerhardt, *Ann. de Chim. et de Phys.* 3e série. T. 24, p. 163, 198.

(1) Barral, *Ann. de Chim. et de Phys.* 3e série. T. 20, p. 348.
(2) Hunt, *Journ. de Silliman*, 1849.
(3) Gottlieb, *Ann. der Chem. und Pharm.* T. LXXVII, p. 265.
(4) Beissenhirtz, *Idem.* T. LXXXVII, p. 376.
(5) Müller, *Idem.* T. LXXXVI, p. 368.
(6) Raewsky, *Compt.-Rend. de l'Acad.* T. 26, p. 424.
(7) Nicholson, *Ann. der Chem. und Pharm.* T. LIX, p. 213.
(8) Laurent et Delbos, *Ann. de Chim. et de Phys.* 3e série. T. 22, p. 101, et *Journ. de Pharm.* T. 10, p. 309.
(9) Pebal, *Ann. der Chem. und Pharm.* T. LXXXII, p. 91.
(10) Kamrodt, *Idem.* T. LXXXI, p. 172.
(11) *Traité de Chimie organique* de Gerhardt. T. 3, p. 81.

$$\underbrace{C^{14}H^7O^4Az}_{\text{Acide anthranilique.}} = 2CO^2 + \underbrace{C^{12}H^7Az}_{\text{Aniline.}}$$

(M. Fritzsche). Chancel.

3° En chauffant du phénate d'ammoniaque dans un tube de verre épais, qu'on scelle ensuite à la lampe, et qu'on abandonne dans un four, pendant quinze jours ou trois semaines, il se produit beaucoup d'aniline (Laurent et Hofmann) :

$$\underbrace{C^{12}H^6O^2}_{\text{Acide phénique}} + \underbrace{AzH^3}_{\text{Ammoniaque}} = 2HO + \underbrace{C^{12}H^7Az}_{\text{Aniline.}}$$

4° En chauffant au rouge, la salicylamide et le nitrotoluène, deux corps isomères, on obtient de l'aniline (Hofmann et Muspratt) :

$$\underbrace{C^{14}H^7AzO^4}_{\text{Salicylamide.}} = \underbrace{C^{12}H^7Az}_{\text{Aniline}} + \underbrace{CO^2}_{\text{Acide carbonique.}}$$

5° L'huile de goudron de houille contient en quantité notable l'aniline toute formée et peut servir à l'extraction de cet alcali;

Nous indiquerons dans le chapitre suivant les divers procédés proposés pour opérer cette extraction.

6° Enfin, l'aniline peut être obtenue en faisant agir des agents réducteurs sur la nitrobenzine, soit qu'on emploie la méthode de M. Zinin qui consiste à faire réagir le sulfhydrate d'ammoniaque sur une dissolution alcoolique de nitrobenzine, ou l'hydrogène sulfuré sur une solution alcoolique et ammoniacale de nitrobenzine :

$$C^{12}H^5AzO^4 + 6HS = C^{12}H^7Az + 4HO + 6S.$$

soit qu'on emploie les procédés de MM. Hofmann, Béchamp et Roussin, qui consistent à faire réagir l'hydrogène naissant sur la nitrobenzine :

$$C^{12}H^5AzO^4 + 6H = C^{12}H^7Az + 4HO$$

7° M. Béchamp (en 1854) a trouvé que l'acétate ferreux réagit sur la nitrobenzine pour la convertir en aniline, tandis que les sulfate, chlorure et oxalate ferreux sont

sans action. La réaction est représentée, d'après M. Béchamp, par la formule :

$$\underbrace{C^{12}H^5AzO^4}_{\text{Nitrobenzine.}} + 12FeO + 2HO + A = 6Fe^2O^3 + \underbrace{C^{12}H^7Az}_{\text{Aniline.}} + A$$

Ce procédé représente une réaction très-intéressante, dont M. Béchamp a su tirer un excellent parti, et qui lui a servi à faire des observations très-importantes sur d'autres corps nitrés.

Nous donnerons également, dans le chapitre suivant, les procédés pratiques basés sur ces trois moyens de réduction de la nitrobenzine, applicables, bien entendu, à la formation des autres alcalis homologues de l'aniline, par la réduction des corps nitrés correspondants.

8° M. Schlagdenhausen (1) a aussi constaté qu'en chauffant de la nitrobenzine en solution alcoolique avec du sulfure de carbone dans un tube scellé à 160°, il se formait de l'aniline ;

9° M. H. Vohl a aussi proposé l'emploi d'une solution alcaline de sucre de raisin pour réduire la nitrobenzine et la transformer en aniline. — Nous décrirons cette méthode dans le chapitre II.

10° L'aniline prend également naissance, d'après M. Wœhler, lorsque l'arsénite de potasse ou de soude réagit sur la nitrobenzine. On fait digérer la nitrobenzine avec une dissolution d'acide arsénieux dans une lessive de soude caustique concentrée, ou bien, on introduit cette dissolution dans une cornue tubulée, on la porte à l'ébullition et l'on y fait couler goutte à goutte de la nitrobenzine.

Dans ces circonstances, cette dernière est transformée en aniline qui distille et qu'on n'a qu'à saturer par une dissolution alcoolique d'acide oxalique pour obtenir de l'oxalate d'aniline parfaitement pur (2).

M. Coupier, à Poissy, livre aujourd'hui au commerce

(1) Schlagdenhausen, *Journ. de Pharm.* 3e série. T. 34, p. 175.

(2) *Traité de Chimie générale* de Pelouze et Fremy, 3e édition. T. 4, p. 692, — et *Ann. de Chim. et de Pharm.* C. 11, p. 127.

de l'aniline sensiblement pure, faite avec la benzine pure qu'il obtient dans ses appareils rectificateurs.

Propriétés. — L'aniline pure est un liquide incolore très-astringent, d'une forte odeur aromatique, qui n'est pas agréable quand l'aniline est impure, d'une saveur âcre et brûlante.

L'aniline pure est peu soluble dans l'eau, plus à chaud qu'à froid; la solution faite à chaud devient laiteuse par le refroidissement. C'est l'inverse avec l'aniline impure : la solution aqueuse faite à froid se trouble déjà par la chaleur de la main; elle se trouble aussi par l'addition d'un peu d'acide sulfurique ou d'acide oxalique; la base pure se combine d'abord avec l'acide, et la base moins pure se sépare sous forme de gouttelettes. La liqueur ne s'éclaircit qu'après avoir ajouté un excès d'acide. (Berzélius.)

L'aniline se mélange en toutes proportions avec l'alcool, l'éther, l'esprit de bois, l'acétone, l'aldéhyde, le sulfure de carbone, les huiles grasses et volatiles. L'éther l'enlève de sa solution aqueuse. Le contact de l'air la jaunit et finit par la résinifier. — Elle dissout à chaud le soufre et le phosphore; l'arsenic, le camphre, la colophane, le copal, le caoutchouc y sont insolubles.

Sa densité est égale à 1.028.

Un froid de — 20° ne la congèle pas.

D'après Gerhardt et Hofmann, elle bout à 182° et distille sans altération; d'après Fritzsche, elle bout à 228°, et d'après Zinin à 200° environ.

La densité de vapeur de l'aniline a été trouvée, par M. Barral, égale à 3.219 (1).

L'aniline pure réfracte beaucoup la lumière, et n'agit pas sur la lumière polarisée. C'est une base assez puissante, qui se combine avec les acides en formant des sels généralement solubles. Malgré son caractère essentiellement basique, elle ne bleuit pas le tournesol rougi par

(1) Le Traité de Chimie générale de MM. Pelouze et Fremy, 3e édition, t. 4, p. 685, indique le nombre 3,022 comme densité de vapeur de l'aniline.

les acides, mais elle verdit le sirop de dahlia ; — étant résinifiée par le contact de l'air, elle verdit le sirop de violette. Elle coagule l'albumine et paraît vénéneuse (1).

L'aniline décompose les sels ferriques et ferreux, les sels de zinc et d'alumine en en précipitant les oxydes hydratés. Elle précipite, en outre, les solutions de chlorures de mercure, de platine, d'or, de palladium; elle ne précipite pas les solutions de nitrates d'argent.

Action des métalloïdes et des métaux simples et composés et de leurs dérivés. — Par l'action directe du *chlore* sur l'aniline, on n'obtient que de l'aniline trichlorée.

L'aniline chlorée et l'aniline bichlorée se produisent par la métamorphose des isatines chlorées, sous l'influence de la potasse caustique, de la même manière que l'aniline normale résulte de la métamorphose de l'isatine normale.

Les anilines chlorées sont d'autant moins alcalines qu'elles renferment plus de chlore.

L'aniline trichlorée ne présente plus les caractères des alcalis.

Si on fait agir le chlore sur de l'aniline en dissolution dans l'acide chlorhydrique, le liquide se colore en violet, se trouble et il se sépare une masse brune et résinoïde. Le tout étant soumis à la distillation, il passe des vapeurs de *trichloraniline*, mélangée d'acide trichlorophénique qui cristallise par le refroidissement.

Le *brome* transforme l'aniline en *tribromaniline* et en bromhydrate d'aniline.

L'*iode* attaque vivement l'aniline en produisant un mélange d'iodhydrate d'aniline et d'iodhydrate d'*iodaniline*.

Le *cyanogène* se combine directement avec l'aniline en produisant la *cyaniline*.

Le chlorure et le bromure de cyanogène, en agissant sur l'aniline, produisent la *cyananilide*, et subséquemment de la *mélaniline*.

(1) D'après Gerhardt, l'action de l'aniline sur l'économie animale est énergique.

L'iodure de cyanogène donne de l'iodaniline, de l'acide cyanhydrique et un produit brun iodé.

Un mélange de sulfure de carbone et d'aniline dégage de l'hydrogène sulfuré au bout de quelque temps (surtout à chaud) et produit de la *sulfocarbanilide*.

En chauffant à 180°, un mélange de bichlorure de carbone et d'aniline, il se produit, outre de la fuchsine, une base, la *cyanotriphénylamine*; dans cette réaction, les éléments du bichlorure de carbone disparaissent et prennent part à la formation des nouveaux composés qui prennent naissance.

L'action du bichlorure de carbone sur l'aniline a été le point de départ de celles qui servent aujourd'hui à transformer l'aniline en matières colorantes diverses.

Le protochlorure de phosphore donne avec l'aniline un produit cristallisé.

Les iodures et bromures de méthyle, éthyle, amyle, etc. (éthers éthyliodhydrique, méthyliodhydrique, amyliodhydrique, éthylbromhydrique, méthylbromhydrique, amylbromhydrique), attaquent vivement l'aniline en produisant des cristaux d'iodhydrate ou de bromhydrate de nouvelles bases appelées *méthylaniline, éthylaniline, amylaniline*, etc.

Ces différents sels, décomposés par la potasse, donnent les nouvelles bases.

Les chlorures d'acétyle, de benzoïle, de cynnamyle, etc., attaquent également l'aniline en produisant de l'acide chlorhydrique et des anilides, comme l'acétanilide, etc.

Dans toutes ces réactions, l'aniline échange un atome (double) d'hydrogène pour du méthyle, de l'éthyle, de l'acétyle, du benzoïle, etc.

L'hydrate de phényle n'agit pas sur l'aniline, même à 250°, dans un tube scellé à la lampe; mais l'hydrure de benzoïle (essence d'amandes amères) réagit sur elle en produisant la *benzoïlanilide*.

Le chloroforme agit également sur l'aniline en produisant une nouvelle base, la *formyldiphényldiamine*.

Le potassium se dissout dans l'aniline avec dégage-

ment d'hydrogène, tandis que le tout se prend en une bouillie violette.

Action des acides oxygénés et des sels. — Réactions colorées. — L'acide nitrique étendu se mêle à l'aniline sans la décomposer; au bout de quelque temps le nitrate d'aniline cristallise sous forme d'aiguilles concentriques. L'eau-mère est colorée en rouge et les parois du vase se recouvrent d'une belle efflorescence bleue; mais si on emploie l'acide nitrique fumant, il suffit d'en verser quelques gouttes sur l'aniline pour qu'elle se colore à l'instant en bleu foncé. La chaleur la plus faible fait passer cette teinte bleue au jaune, et détermine une réaction très-vive dans laquelle l'aniline se convertit en acide picrique.

La solution des hypochlorites alcalins colore l'aniline en bleu violacé; cette couleur est très-fugace et passe rapidement au rouge sale, surtout au contact des acides.

Un mélange d'acide sulfurique et de bichromate de potasse produit une coloration bleue semblable; lorsque, sur une soucoupe de porcelaine, on mélange une petite quantité d'un sel d'aniline avec quelques gouttes d'acide sulfurique concentré, et qu'on fait tomber sur le mélange une goutte de solution de chromate de potasse, on voit apparaître, au bout de quelques minutes, la belle coloration bleue signalée plus haut, mais qui disparaît bientôt après. (M. Beissenhirtz.)

Une solution aqueuse d'acide chromique produit dans les solutions d'aniline un précipité coloré en vert, bleu ou noir, suivant la concentration de la liqueur.

La solution de permanganate de potasse est réduite à froid par l'aniline; il forme du carbonate et de l'azotate de potasse (Pelouze et Frémy) (1).

D'après Gerhardt (2), la solution de permanganate de potasse, dans laquelle on verse de l'aniline, se solidifie par suite d'une séparation d'hydrate de peroxyde de

(1) *Traité de Chimie générale.* 3e édition. T. 4, p. 686.
(2) *Traité de Chimie organique.* T. 3, p. 82.

manganèse ; la liqueur retient de l'acide oxalique ainsi que de l'ammoniaque.

Sels d'aniline et acide chlorique. — Voir cette réaction. — Livre sixième, chapitre II. Bleus d'aniline. — Réaction de M. Fritzsche.

Telles sont les principales réactions à l'aide desquelles il est facile de déterminer la nature de l'aniline et de ses sels.

Nous étudierons plus profondément ces réactions et d'autres, caractérisées également par la formation de substances colorées, lorsque nous décrirons les divers procédés de préparation de toutes les couleurs d'aniline.

Sels d'aniline. — Les combinaisons de l'aniline avec les acides sont presque toutes solubles, et cristallisent dans l'alcool ou dans l'eau ; les alcalis minéraux les décomposent avec une grande facilité en mettant l'aniline en liberté.

Les sels d'aniline sont généralement incolores ; toutefois ils rougissent à l'air, surtout quand ils sont humides, et prennent une légère odeur. Ils colorent en jaune foncé le bois de pin et la moelle de sureau ; cette coloration n'est pas détruite par le chlore.

Le tableau suivant donne la nomenclature des principaux sels d'aniline, avec leurs caractères distinctifs.

SELS D'ANILINE.

Noms des Sels.	Formules.	Cristallisation ou état du sel.	Caractères et observations.
Chlorhydrate d'aniline.	$C^{12}H^7Az, HCl$	Aiguilles.	Très-soluble dans l'eau et l'alcool. Se sublime sans altération.
Chloroplatinate d'aniline.	$C^{12}H^7Az, HCl, PtCl^2$	Aiguilles déliées, d'un beau jaune orangé.	Peu soluble dans un mélange d'alcool et d'éther. Insoluble dans l'éther. Sa solution noircit par l'ébullition; dépôt de platine.
Chloromercurate d'aniline (A).	$C^{12}H^7Az, HgCl$	Paillettes nacrées.	Dégage de l'aniline à 60°.
Idem. (B).	$C^{12}H^7Az, 3HgCl$	Aiguilles.	Jaunit par l'ébullition dans l'eau, en dégageant un peu d'aniline.
Chloro-aurate d'aniline.	»	Précipité jaune.	Brunit rapidement.
Chloropalladite d'aniline.	$C^{12}H^7Az, PdCl$?	Précipité jaune clair et cristallin.	Insoluble dans un excès d'aniline.
Iodopalladite d'aniline.	»	Idem.	Idem.

Chloroplatinite d'aniline.	$C^{12}H^7Az, PtCl$	Sel violet.	Correspondant au sel vert de Magnus.
Idem.	$C^{12}H^7Az, PtCl^2$	Sel rose.	Correspondant au sel de Reiset.
Idem.	$C^{12}H^7Az, PtCl, HCl$	Sel grenat.	Chlorhydrate du sel violet.
Bromhydrate d'aniline.	$C^{12}H^7Az, HBr$	Aiguilles.	Peut se sublimer, même par une chaleur brusque.
Iodhydrate d'aniline.	$C^{12}H^7Az, HI$	Aguilles.	Très-soluble dans l'eau et l'alcool. — Moins soluble dans l'éther.
Sulfite d'aniline.	»	»	L'aniline absorbe l'acide sulfureux en donnant des cristaux.
Sulfate d'aniline (sel neutre).	$(C^{12}H^7Az)^2, SO^3, 2HO$	Paillettes incolores d'un éclat argentin.	Peu soluble à froid dans l'alcool absolu. — Très-soluble dans l'eau, insoluble dans l'éther. On peut le chauffer à 100° sans qu'il s'altère. — Plus fortement chauffé, il charbonne et dégage de l'aniline et de l'acide sulfureux.
Sulfate d'aniline et de cuivre.	$(C^{12}H^7Az,)^2 SO^3, 2CuO$	Précipité vert et cristallin.	Se décompose par l'eau bouillante, en aniline, sulfate d'aniline et sous-sulfate de cuivre.

SELS D'ANILINE (*Suite*).

Noms des Sels.	Formules.	Cristallisation ou état du sel.	Caractères et observations.
Nitrate d'aniline.	»	Aiguilles concentriques.	Chauffés doucement, ces cristaux fondent et se transforment en une vapeur incolore qui se condense en cristaux fins.
Phosphate d'aniline (sel neutre).	$(C^{12}H^7Az)^2, PhO^5, 3HO$	Masse blanche et cristalline qui, recristallisée dans l'alcool bouillant, donne des paillettes nacrées, couleur chair.	Sans odeur. — Légère réaction acide. — Très-soluble dans l'éther et l'eau. — Peu soluble dans l'alcool. — Se décompose à 100°.
Phosphate d'aniline (sel acide).	$C^{12}H^7Az, PhO^5, 3HO$	Belles aiguilles soyeuses.	L'eau le transforme en sel neutre.
Pyrophosphate d'aniline.	$(C^{12}H^7Az)^2, (PhO^5, 2HO)^2$	Idem.	Semblables au sulfate de quinine dit basique. — Très-acide, soluble dans l'eau. — Complétement insoluble dans l'alcool et l'éther.

Métaphosphate d'aniline.	$C^{12} H^7 Az, Ph O^5, H O$	Masse blanche et gélatineuse qui, lavée et desséchée, est amorphe.	Rougit à l'air en devenant gluant. Rougit le tournesol. Soluble dans l'eau. — Insoluble dans l'alcool et l'éther.
Fluosilicate d'aniline	»	Lames blanches douées de beaucoup d'éclat.	Se sublime.— Peu soluble dans l'alcool bouillant. — Décomposable par l'eau qui précipite de la silice gélatineuse.
Sulfocyanhydrate d'aniline.	$C^{12} H^7 Az, C^2 Az H S^2$	Gouttes huileuses de couleur rouge qui se concrètent peu à peu.	Fond à une douce chaleur, puis bout avec violence et se décompose en donnant, entre autres produits, de la sulfocarbanilide.
Oxalate d'aniline.	$C^{12} H^7 Az, C^2 O^3, H O$	Prismes obliques, rhomboïdaux, groupés en étoiles.	Sel anhydre, assez soluble dans l'eau chaude, peu soluble dans l'alcool; insoluble dans l'éther.—Sa solution aqueuse s'acidifie et dépose à l'air une poudre brune. Chauffé, il dégage de l'aniline.
Acétate d'aniline.	»	Sel incristallisable.	»

SELS D'ANILINE (*Suite*).

Noms des Sels.	Formules.	Cristallisation ou état du sel.	Caractères et observations.
Tartrate d'aniline.	»	Aiguilles.	Soluble dans l'eau bouillante.
Citrate d'aniline.	$C^{12}H^7Az, 2HO, C^{12}H^5O^{14}$	Fines aiguilles réunies en mamelons.	Fusible un peu au-dessous de 100°. — Très-soluble dans l'alcool. — Plus soluble encore dans l'eau.
Succinate d'aniline.	»	Belles aiguilles formées par des prismes obliques à base rectangulaire.	Légèrement coloré en rose. Soluble dans l'eau et dans l'alcool.
Butyrate d'aniline.	»	Sel huileux.	Peu soluble dans l'eau.
Picrate d'aniline.	»	Précipité cristallin.	Soluble dans l'alcool bouillant.
Mellate d'aniline (sel acide?)	$C^{12}H^7Az, C^8H^2O^8$	Paillettes semblables à l'acide benzoïque.	Se dissout aisément dans l'eau, ainsi que dans l'alcool chaud. Jaunit à 105° en perdant de l'aniline.

Avant de passer à l'étude des alcaloïdes homologues de l'aniline, disons quelques mots de la *benzidine*, de la *nitrosophénylíne*, de la *nitrazophénylamine*, et de la *diphénylamine*.

BENZIDINE (1).

Nous avons indiqué dans le chapitre II du livre quatrième que cette base dérivait, par réduction, de l'azobenzide et de l'azoxybenzide, lesquels étaient le résultat de l'action des alcalis en solution alcoolique sur la nitrobenzine.

On prépare facilement la *benzidine* en traitant par le gaz sulfureux une solution alcoolique d'azoxybenzide ou d'azobenzide ; il se précipite immédiatement du bisulfate de benzidine, en écailles d'un éclat argentin et qui sont presque insolubles dans l'eau bouillante et dans l'alcool.

Pour isoler la benzidine, on dissout le précipité dans l'ammoniaque bouillante, et par le refroidissement, la base se précipite en paillettes blanches et brillantes.

La benzidine est peu soluble dans l'eau froide, mais l'eau bouillante en dissout beaucoup; l'alcool et l'éther la dissolvent encore mieux.

La benzidine est sans odeur ; ses dissolutions ont une saveur âcre, alcaline et poivrée. Elle fond à 108°, et bout à une température plus élevée, en se décomposant en partie.

Les sels de benzidine cristallisent généralement fort bien, et précipitent en blanc par les alcalis caustiques ou carbonatés.

« La benzidine mérite, dit M. E. Kopp (2), de fixer l'attention des chimistes industriels, à cause de la réaction suivante, encore peu étudiée, et qui présente une grande analogie avec les phénomènes observés avec l'aniline, dans sa transformation en aniléine ou fuchsine.

« Lorsqu'on fait réagir le chlore sur une solution aqueuse ou alcoolique de benzidine, ou d'un de ses sels

(1) Gerhardt, *Traité de Chimie organique*. T. 3, p. 13 et suiv.
(2) E. Kopp. — Mémoire déjà cité. — *Moniteur scientifique*.

(par exemple l'hydrochlorate, qui est très-soluble dans l'eau), la solution prend quelquefois une teinte indigo fugitive, qui devient d'un brun foncé ; en même temps il se précipite une grande quantité d'une poudre cristalline, *couleur de cinabre*, presque insoluble dans l'eau, mais soluble dans l'alcool.

De même, lorsqu'on précipite la solution alcoolique de chlorhydrate de benzidine par du chlorure de platine, et qu'on chauffe un peu le précipité, qui est jaune cristallin, il se transforme très-rapidement en une poudre d'un *violet très-foncé*. »

Nous avons indiqué également, chapitre II, livre quatrième, les dérivés de la binitrobenzine, sur lesquels nous avons promis de revenir au sujet des réactions colorées auxquelles ils donnent naissance par l'action de certains réactifs. Ces dérivés sont la *nitrosophényline* et la *nitrosophénylamine*.

NITROSOPHÉNYLINE (1).

« Lorsqu'on plonge dans une solution alcoolique froide de binitrobenzine une lame de zinc bien décapée, et qu'on ajoute peu à peu de l'acide chlorhydrique concentré, on observe que le dégagement d'hydrogène qui se manifeste dans les premiers instants cesse bientôt; en même temps le liquide prend graduellement une teinte rouge cramoisi. La réaction étant complète, on enlève l'excédant de zinc et on sature la liqueur par un alcali. Il se précipite de l'oxyde de zinc, coloré en pourpre foncé. On le recueille sur un filtre et on le lave à l'alcool. En distillant le liquide alcoolique qui est très-coloré, lavant le résidu à l'eau froide, redissolvant dans l'alcool et évaporant de nouveau à siccité au bain-marie, on obtient la nouvelle matière à l'état pur. »

MM. Church et Perkin ont donné à cette matière le nom de *nitrosophényline*, dont la formule est $C^{12} H^6 Az O^2$.

(1) Church et Perkin, *Chem. Soc. Quart. Journ.* T. 9, p. 1.
E. Kopp. — Mémoire déjà cité. — *Moniteur scientif. du docteur Quesneville.*

« Cette substance ainsi obtenue est noire, brillante, cassante; chauffée, elle fond et se décompose de suite; elle est presque insoluble dans l'eau, à peine soluble dans la benzine, facilement soluble dans les acides et dans l'alcool. L'acide nitrique bouillant l'altère et forme une solution jaune.

« Une solution alcoolique ne contenant que 0,2 pour 100 de nitrosophényline est tellement colorée, qu'à la lumière réfléchie elle paraît opaque et d'un rouge orange.

« L'acide chlorhydrique concentré et les acides sulfurique et nitrique étendus dissolvent la nitrosophényline avec une magnifique teinte rouge cramoisie; les alcalis l'en précipitent de nouveau sans altération, du moins si l'action n'est pas trop prolongée.

« L'acide sulfurique fumant donne une solution brune. Si l'on prolonge trop l'action de l'hydrogène naissant dans la préparation de la nitrosophényline, elle s'altère en donnant naissance à une substance incolore non oxygénée; en chauffant cette matière avec de la chaux sodée, elle se décompose et tout son azote se dégage à l'état d'ammoniaque et d'aniline.

« Les composés homologues de la binitrobenzine, le binitrotoluène, le binitrocumène, le binitroxylène, se comportent d'une manière semblable.

« Il en est de même de la binitronaphtaline, qui donne naissance à la *nitrosonaphtaline*.

« Cette base étant obtenue avec la *nitraniline* et la *binitraniline*, il est essentiel de parler d'abord de ces deux corps. »

NITROSOPHÉNYLAMINE.

Nous avons dit précédemment que la binitrobenzine, traitée par du sulfhydrate d'ammoniaque, se convertissait d'abord en *nitraniline*, $C^{12}H^{6}(AzO^{4})Az$, c'est-à-dire en aniline dont un équivalent d'hydrogène est remplacé par un équivalent d'acide hypoazotique.

La nitraniline cristallise en aiguilles jaunes, qui colorent l'épiderme comme le fait l'acide picrique. — Elle

fond à 110°, bout à 285°, et se volatilise sans décomposition. — Elle est très-soluble dans l'eau bouillante.

La nitraniline a été découverte en 1845, par Muspratt et Hofmann (1).

BINITRANILINE.

M. Gottlieb (2) a démontré en 1853, l'existence d'un autre dérivé nitré de l'aniline auquel il a donné le nom de *binitraniline* $C^{12} H^5 (^2 Az O^4) Az$, et qui provient de la substitution de deux équivalents d'acide hypoazotique à deux équivalents d'hydrogène.

Jusqu'ici ce corps a été obtenu par une voie détournée, d'après la méthode suivante, indiquée par M. Gottlieb :

« On mélange de l'aniline avec l'acide citraconique anhydre (produit de la distillation sèche de l'acide citrique); le mélange s'échauffe rapidement, et si on le maintient encore pendant quelque temps au bain-marie, il se prend en une masse de cristaux, qui sont la citraconanile $C^{22} H^9 Az O^4$.

« Le composé, introduit peu à peu dans un mélange d'acide nitrique et d'acide sulfurique concentrés qu'on maintient froid au moyen de glace dont on entoure le vase, se transforme en citracodinitraniline $C^{22} H^7 (Az O^4)^2 Az O^4$.

« On n'a qu'à verser le mélange dans de l'eau glacée, pour que ce corps se dépose. Après l'avoir lavé à l'eau, ce corps, dissous dans l'alcool bouillant, cristallise par le refroidissement en aiguilles jaunes.

« Enfin, la citracodinitraniline se transforme en citraconate de soude, soluble dans l'eau, et en dinitranile, peu soluble dans l'eau froide, qui se précipite en une poudre jaune cristalline.

« Ces deux dérivés de l'aniline, la nitraniline et la dinitraniline, produisent par l'action prolongée de l'hydrogène sulfuré et de l'ammoniaque deux bases qui sont l'*azophénylamine* et la *nitrazophénylamine*.

(1) Muspratt et Hofmann (1845), *Ann. der Chem. und Pharm.* T. LVII, p. 201.

(2) Gottlieb, *Ann. der Chem. und Pharm.* T. LXXXV, p. 17.

« De ces deux bases, la nitrazophénylamine mérite particulièrement de fixer l'attention, comme offrant une grande ressemblance avec les dérivés colorés de l'aniline. »

PRÉPARATION DE LA NITRAZOPHÉNYLAMINE (1). — On prépare cette base en faisant bouillir pendant deux heures la dinitraniline avec un grand excès de sulfhydrate d'ammoniaque. La liqueur se colore en rouge foncé et les aiguilles jaunes de dinitraniline sont peu à peu remplacées par un tissu de fines aiguilles rouge foncé, dont la quantité augmente par le refroidissement du mélange lorsque la réaction est terminée. On transforme cette base en oxalate ou en chlorhydrate qu'on fait cristalliser; ces acides ne dissolvent pas le soufre précipité et laissent intact, pour la majeure partie, un produit secondaire cristallisé d'une couleur vert sale. La solution concentrée de chlorhydrate de nitrosophénylamine, précipitée à l'ébullition par l'ammoniaque, fournit la *nitrazophénylamine* sous forme de poudre mate, couleur brique ou de paillettes oranges et brillantes. Pour l'obtenir tout à fait pure, on la fait cristalliser dans l'alcool bouillant.

La nitrazophénylamine cristallise en aiguilles fines et longues, réunies par groupes, d'un rouge clair à l'état sec, et d'un reflet doré dans un certain sens. L'eau, l'alcool, l'éther la dissolvent aisément; les solutions concentrées sont colorées en rouge foncé. Elle fond à une température élevée et se volatilise en grande partie, et en apparence sans altération, en donnant un sublimé lanugineux. Chauffée brusquement, elle explosionne légèrement, en laissant un résidu charbonneux.

Les sels de nitrazophénylamine, qu'il faut toujours faire cristalliser en présence d'un excès d'acide, puisque l'eau et l'alcool décomposent les sels neutres en mettant la base en liberté, sont de très-beaux composés, caractérisés par un dichroïsme qui donne aux cristaux des reflets oranges, bruns, verts et bleus.

(1) Gerhardt, *Traité de Chimie organique*. T. 3, p. 105.
E. Kopp. — *Mémoire déjà cité*.

DÉRIVÉS DE L'ANILINE ET BASES DES COULEURS D'ANILINE.

DE LA DIPHÉNYLAMINE.

SA PRÉPARATION. — SES PROPRIÉTÉS.

Procédé de M. Hofmann (1).

La *diphénylamine* a été découverte en 1863 par M. Hofmann qui l'obtint en distillant le bleu d'aniline.

Quand on distille le bleu d'aniline, on obtient un liquide brun, visqueux, bouillant de 270 à 320°. Le liquide jaune passant de 280 à 300°, se solidifie par l'addition de l'acide chlorhydrique. Le chlorure obtenu, purifié par des cristallisations dans l'éther, puis traité par l'ammoniaque, fournit une base solide, fusible à 45°, d'une saveur aromatique et brûlante, d'une odeur de fleurs.

Le nouveau corps est représenté, dans sa composition, par la formule $C^{12} H^{11} Az$, et peut être considéré comme de la *diphénylamine*.

Cette base devient immédiatement d'un beau bleu sous l'influence de l'acide nitrique et d'autres agents oxydants.

Avec le brome, elle donne un précipité jaune cristallin, soluble dans l'alcool bouillant.

Avec le chlorure de benzoïle, elle fournit un corps cristallisé en belles aiguilles blanches.

Ce corps, auquel M. Hofmann a donné le nom de *diphénylbenzoïlamine*, est une nouvelle base qui, traitée par l'acide nitrique, se change en un produit jaune.

La *diphénylamine*, traitée par l'acide nitrique, donne un corps nitré qui se dissout dans la soude alcoolique avec une magnifique coloration cramoisie. L'addition de l'eau au liquide bouillant, en précipite de la *dinitrophénylamine*.

(1) *Comptes-Rendus de l'Académie* (1863). T. LVIII, p. 1131. — *Traité des Matières colorantes* de M. Schutzenberger. T. 1, p. 498.

Procédé de MM. Girard *et* De Laire, *pour la préparation de la diphénylamine.*

(Brevet du 21 mars 1866. — N° 70876). — (Certificat d'addition du 16 mars 1867).

Pour préparer cette nouvelle base, ces chimistes opèrent comme il suit :

1 partie de chlorhydrate d'aniline sec est additionnée de 2 parties d'aniline. Le mélange est introduit dans un appareil autoclave et porté à la température de 220 à 225 degrés, ce qui donne une pression de 3 à 5 atmosphères. L'action doit se prolonger plusieurs heures. Lorsque, par la pratique, on juge l'opération achevée, on retire le produit qui est soumis à la purification suivante :

La matière brute est dissoute dans la quantité suffisante d'acide chlorhydrique bouillant, puis le tout est étendu d'eau froide, 20 à 30 fois le poids de l'acide chlorhydrique employé.

L'aniline non transformée reste en dissolution dans l'eau, et le *chlorhydrate de diphénylamine* est décomposé à la manière des sels d'étain ; on recueille le dépôt en le lavant deux ou trois fois à l'eau froide par décantation.

Ainsi obtenue, la *diphénylamine* est toujours colorée ; mais elle peut être employée comme telle à la préparation des couleurs d'aniline.

En la soumettant à la distillation, elle peut être obtenue blanche et pure.

Une partie de chlorhydrate d'aniline et deux parties de toluidine donnent naissance à de la *phényltoluylamine.*

Une partie de chlorhydrate de toluidine et deux parties d'aniline donnent de la *toluylphénylamine.*

La diphénylamine commerciale préparée par MM. De Laire et Girard est composée de diphénylamine, de ditoluylamine et de phényltoluylamine.

A l'Exposition universelle, classe 45, on pouvait voir dans la vitrine n° 21 de la maison Hulot et Berrurier de Puteaux, des teintures réalisées par le *bleu de diphénylamine* préparé par la méthode de MM. Girard, De Laire et Chapoteaut.

VIOLANILINE. — MM. Girard, De Laire et Chapoteaut, dans leurs recherches sur la formation des *triamines*, engendrées par l'*aniline* et la toluidine, ont trouvé que 3 équivalents d'aniline pure, soumis à l'action d'un agent déshydrogénant quelconque, perdent chacun 2 équivalents d'hydrogène, se soudent et donnent naissance à une *base colorante violette* à laquelle ces chimistes ont donné le nom de *violaniline*, et qui offre les mêmes relations avec son corps générateur que la rosaniline et la base jaune précipitée avec les leurs. La violaniline a pour formule $C^{36} H^{15} Az^{3}$.

MM. Girard, De Laire et Chapoteaut (1) ont ainsi reconnu que la *violaniline* est susceptible d'échanger 3 atomes d'hydrogène contre 3 atomes des radicaux toluyle, phényle, éthyle, en donnant naissance à de nouveaux produits colorés présentant avec la violaniline les mêmes rapports que les produits de substitution éthylique, phénylique ou toluylique de la rosaniline. (*Voir la note n° 4 de l'Appendice.*)

ANILINES COMPOSÉES.

MÉTHYLANILINE.

Leur préparation par MM. POIRIER *et* CHAPPAT.

(Brevet du 16 juin 1866, n° 71970). — (Certificat d'addition du 11 août 1866).

Donnons d'abord la nomenclature des principales anilines composées :

Méthylaniline $C^{12} H^{6} (C^{2} H^{3}) Az$
Ethylaniline $C^{12} H^{6} (C^{4} H^{5}) Az$
Méthyléthylaniline $C^{12} H^{5} (C^{2} H^{3}) (C^{4} H^{5}), Az$
Diméthylaniline $C^{12} H^{5} (C^{2} H^{3})^{2} Az$?
Diéthylaniline $C^{12} H^{5} (C^{4} H^{5})^{2} Az$
Amylaniline $C^{12} H^{6} (C^{10} H^{11}) Az$

(1) Académie des Sciences. — Séance du 3 décembre 1866. — Travail présenté par l'intermédiaire de M. Pelouze. La *violaniline*, ainsi que la *Chrysotoluidine* dont nous parlerons à la suite de la toluidine, ont été brevetés par MM. Girard et De Laire, ainsi que les dérivés colorés de ces deux bases.

Méthylamylaniline $C^{12}H^5(C^2H^3)(C^{10}H^{11})Az$
Ethylamylaniline $C^{12}H^3(C^4H^5)(C^{10}H^{11})Az$
Diamylaniline $C^{12}H^5(C^{10}H^{11})^2Az$
Céthylaniline $C^{12}H^6(C^{32}H^{33})Az$
Dicéthylaniline $C^{12}H^5(C^{32}H^{33})^2Az$.

A la suite de celles-ci, il convient d'ajouter :

Diphénylamine $C^{12}H^6(C^{12}H^5)Az$
Toluylphénylamine $C^{12}H^6(C^{14}H^7)Az$.

Si maintenant on songe que l'aniline commerciale renferme toujours de la toluidine, elle aura, à son tour, sa série homologue à celle de l'aniline.

De toutes ces anilines composées, celles qui donnent la plus belle couleur et le plus fort rendement, c'est la *méthylaniline* et la *diméthylaniline*.

Pour préparer ces anilines composées, MM. Poirier et Chappat indiquent un grand nombre de moyens, parmi lesquels ils donnent la préférence aux trois suivants : ces mélanges exigent d'être chauffés pendant 3 à 4 heures de 250 à 300°, dans un appareil clos autoclave en fer ou fonte émaillée, le fer ordinaire étant rapidement attaqué :

Le premier mélange se compose de :

50 à 80 parties d'alcool méthylique;
100 parties d'un sel d'aniline, de préférence le chlorhydrate.

La composition du second mélange est la suivante :

100 parties d'aniline commerciale;
100 — de chlorhydrate d'ammoniaque;
50 à 80 — d'alcool méthylique ou esprit de bois rectifié.

Ce second mélange attaque moins le métal des appareils.

Enfin, le troisième mélange se compose de :

100 parties d'aniline commerciale;
250 — de nitrate, de méthyle ou éther nitrique de l'alcool méthylique.

Ces deux produits n'exigent que la température de 100°, et même la réaction a lieu à la température ordinaire si on laisse ce mélange en contact pendant plusieurs

jours, tandis qu'elle n'exige que quelques heures à 100 degrés.

Quel que soit le mélange dont on ait fait usage, le produit brut de la réaction est soumis à plusieurs lavages à la soude, potasse ou tout autre alcali caustique. Ces lavages ont pour but de décomposer les sels des nouveaux alcalis formés en les séparant sous la forme d'une couche huileuse. Une seule distillation suffit pour les rendre propres à la fabrication des nouvelles couleurs.

Il est probable qu'il ne se forme pas seulement de la méthylaniline, mais aussi de la diméthylaniline. D'ailleurs, en répétant une seconde opération sur cette première aniline composée, on obtient presque entièrement de la diméthylaniline. Plus l'aniline composée renferme de cette dernière et plus la matière colorante obtenue sera bleue.

Au sujet des anilines composées fabriquées par MM. Poirier et Chappat, nous ferons observer que ces chimistes emploient de l'aniline commerciale, c'est-à-dire un mélange d'aniline, de toluidine, accompagnées le plus souvent d'autres bases homologues et isomères de l'aniline. Par conséquent la méthylaniline et la diméthylaniline de MM. Poirier et Chappat contiennent, outre ces corps, les dérivés méthylés de la toluidine et des autres bases qui se trouvent dans l'aniline commerciale.

Si MM. Poirier et Chappat employaient de l'aniline fabriquée par M. Coupier, par exemple, nous croyons que leur méthylamine et leur diméthylamine ne leur donneraient que les couleurs instables obtenues par M. Ch. Lauth. — La présence de la méthyltoluidine paraît nécessaire à l'obtention de la belle couleur de MM. Poirier et Chappat.

PICOLINE.

ISOMÈRE DE L'ANILINE.

Cet alcali, isomère de l'aniline et découvert en 1846 par Anderson (1), se rencontre dans l'huile de certains

(1) Anderson (1846), *Ann. der Chem. und Pharm.* T. LX, p. 86, — et *Journ. fur Prakt Chem.* T. XL, p. 481, et t. XLV, p. 166.

goudrons de houille, en même temps que l'aniline, la quinoléine ou leucol, et de petites quantités de pyrrol.

Suivant M. Anderson, l'huile qu'on obtient en grand, dans les fabriques de noir animal, par la distillation des os, contient plus de picoline encore que l'huile du goudron de houille.

L'*odorine* que Unverdorben (1) retirait de l'huile de Dippel, paraît, d'après Gerhardt, n'avoir été que de la picoline impure.

D'après M. Wertheim (2), la picoline se produirait aussi par la distillation de la pipérine avec de la chaux potassée. La picoline est plus légère que l'aniline. Elle bout à 133°. — Elle se mélange à l'eau en toutes proportions. — Son odeur est pénétrante. D'après M. Anderson, cet alcali ne se colore pas en violet par le chlorure de chaux, ni en brun par l'acide chromique.

M. Anderson croit que c'est à la présence de la picoline que l'aniline brute (retirée des huiles lourdes) doit cette odeur forte et repoussante, qu'elle ne présente plus après avoir été séparée d'un sel purifié par cristallisation.

MEMENTO.

Voir aussi :

Sur l'Indigo et ses combinaisons avec quelques oxydes, par F. Runge (Nouveau Journal de Trommsdorff, t. 7, p. 72.

Notice préalable sur un produit de décomposition de l'indigo par l'acide nitrique, par F. Fritzsche (Bulletin scientifique de l'Académie de St-Pétersbourg, t. 5, p. 159).

Sur un nouveau mode de préparation de l'aniline, par A. Laurent (Comptes-rendus de l'Académie des Sciences, t. 17, décembre 1843).

Des produits de réaction du sulfure d'ammonium sur quelques corps organiques, par Zinin (Journ. de Chimie pratique (allemand), t. 33, p. 29).

(1) Unverdorben, *Ann. de Poggend.* T. 8, p. 259 et 480, — et *Traité de Chimie de Berzelius* (1833). Tome 7, p. 717.

(2) Wertheim, *Ann. der Chem. und Pharm.* T. LXX, p. 62.

Sur la reproduction de l'aniline, par HOFMANN (Revue scientifique, t. 18, p. 278).

Note sur la constitution de l'aniline, par LAURENT (Revue scientifique, t. 18, p. 289).

DE LA TOLUIDINE.

Syn. : AZOTURE DE TOLUÉNYLE ET D'HYDROGÈNE (Gerhardt).
TOLUY-AMMONIAQUE (Hofmann).
TOLUÉNYLAMINE (Hofmann).

Formule : $C^{14} H^{9} Az$. Pelouze et Frémy.

$C^{14} H^{9} N = N (C^{14} H^{7}) H^{2}$. Gerhardt.

$$C^{7} H^{9} Az = \left\{ \begin{array}{c} C^{7} H^{7} \\ H \\ H \end{array} \right\} Az.$$ (Schutzenberger.)

$N H^{3} + C^{14} H^{12} = tol. AK$. Berzélius.

Composition élémentaire (1).

	Trouvée.	Calculée.
Carbone.	78.53	78 38
Hydrogène.	8.61	8.39
Azote.	12 86	13.23
	100.00	100.00

Historique. — La *toluidine* a été découverte en 1845 par MM. Muspratt et Hofmann (2). Ces chimistes l'obtinrent en soumettant la nitrotoluène à l'action de l'hydrogène sulfuré.

Depuis, M. Chautard (3) a obtenu cette même base, en traitant par la potasse la résine azotée résultant de l'action de l'acide nitrique sur l'essence de térébenthine. M. Sell retire la toluidine de l'aniline brute (*queues d'aniline*), en profitant du peu de solubilité de son oxalate.

La toluidine, ses sels et ses dérivés ont été étudiés par

(1) Hofmann et Muspratt, *Rapp. Ann. de Berzelius*, 1347.

(2) Muspratt et Hofmann (1845), *Ann. der Chemie und Pharm.* T. LIV, p. 1.

(3) Chautard, *Journ. de Pharm.* 3e série. T. 24, p. 166.

MM. Cahours (1), Hofmann (2), Wilson (3), Mobley et Abel (4), Cannizaro (5), Coupier (6), Rosensthiel (7), H. Muller, R. Brimmeyr, etc.

En France, MM. Coupier (J. T.), à Poissy (Seine-et-Oise); — Henri Vellès et Cie, à Clichy-la-Garenne (Seine); — Félix Dehaynin (58, R. Hauteville); — Coblentz frères, à la Briche et à Paris, 12, R. Martel, fabriquent et livrent au commerce la toluidine presque pure, à l'état soit liquide, soit cristallisé.

Préparation. — Nous décrirons les divers modes de préparation de la toluidine dans le chapitre suivant.

Caractères distinctifs. — La toluidine pure cristallise, d'une solution dans l'alcool faible saturée à l'ébullition, en larges feuillets transparents qui remplissent tout le liquide et qui ressemblent beaucoup à la naphtaline.

D'après M. Coupier, la toluidine qu'il obtient par le toluène extrait par son procédé des benzines commerciales, est entièrement cristallisable. A ce sujet, M. Rosensthiel, chargé de faire un rapport à la Société industrielle de Mulhouse sur les travaux de M. Coupier, dit que la solidification de la toluidine s'effectue avec une grande lenteur. « Quand on projette dans la toluidine liquide et refroidie de M. Coupier, un cristal de toluidine ou une goutte d'eau, on voit, dit M. Rosensthiel, des lamelles cristallines se former, et bientôt tout le liquide est envahi par ces cristaux, et la masse se solidifie; cependant, il reste des quantités notables de liquide-mère, interposées entre les lames; ce liquide-mère possède encore le même point d'ébullition que les cristaux et peut en fournir de nouvelles quantités; cependant je ne suis

(1) Cahours (1850), *Compt.-Rend. de l'Acad.* T. 30, p. 320.

(2) Hofmann (1848), *Ann. der Chem. und Pharm.* T. LXVI, p. 144.

(3) Wilson (1851), *Idem.* T. LXXVII, p. 216.

(4) Mobley et Abel (1854), *The Quart. Journ. of the Chemic. Society.* T. 7, p. 68.

(5) Cannizaro (1853), *Loc. cit.*

(6) Coupier, Mémoire déjà cité.

(7) Rosensthiel, Rapport sur le Mémoire de M. Coupier.

pas encore parvenu à solidifier la totalité du liquide soumis à l'expérience. »

En effet, des recherches plus récentes dues à M. Alfraise (1) et qui nous paraissent très-précises, ont démontré que cette partie liquide incristallisable était de l'aniline souillée de toluidine.

D'après M. Rosensthiel, cette partie incristallisable serait un nouvel alcaloïde. Cette base est aussi très-soluble dans l'éther, l'esprit de bois, l'acétone, les huiles grasses et les huiles essentielles, ainsi que dans les hydrocarbures légers du pétrole. — L'eau en dissout une petite quantité, surtout à chaud.

La toluidine a une odeur aromatique et vineuse ressemblant au plus haut degré à celle de l'aniline; — sa saveur est brûlante.

C'est une base faible; elle n'agit pas sur le papier de curcuma, mais elle verdit le papier de dahlia, et bleuit légèrement le papier de tournesol rouge.

Elle est plus lourde que l'eau; elle se vaporise à toutes les températures; une baguette humectée d'acide chlorhydrique s'entoure de nuages blancs, si on la tient suspendue sur les cristaux de toluidine.

D'après Muspratt et Hofmann, et d'après Gerhardt, elle fond à 40°. — Ce point de fusion ne serait que de 35°, d'après M. Coupier. Son point d'ébullition est exactement à 198°, c'est-à-dire de 16° plus élevé que le point d'ébullition de l'aniline.

Sa solution dans les acides colore en jaune intense le bois de pin et la moelle de sureau. Mais elle ne donne pas, avec le chlorure de chaux, la coloration violette de l'aniline; avec ce réactif, elle prend une teinte rougeâtre.

L'acide nitrique colore la toluidine en rouge foncé, tandis que l'aniline, avec cet acide, prend une teinte bleu indigo. Enfin, avec l'acide chromique, elle donne un précipité brun. D'après M. Coupier, elle ne donnerait pas de rouge avec l'acide arsénique.

Le sulfate et le chlorure de cuivre donnent avec la to-

(1) *Moniteur scientifique du Dr Quesneville*, 1867, mars.

luidine pure des précipités verdâtres, d'un aspect cristallin.

A chaud, cette base précipite de l'oxyde d'une solution de perchlorure de fer.

Avec le nitrate d'argent, elle donne un précipité cristallin; avec les bichlorures de platine et de palladium, elle donne de beaux précipités orangés et cristallins.

Bouillie avec l'acide nitrique concentré, la toluidine se décompose en produisant un corps jaune présentant une grande analogie avec l'acide picrique.

Le brome se combine avec énergie avec la toluidine en donnant naissance à un corps qui paraît être la toluidine tribromée.

Cette base se combine également avec le cyanogène et donne un alcali semblable à la cyaniline. — Elle est aussi attaquée par l'iodure d'éthyle qui la transforme en d'autres alcalis.

Sels de toluidine. — La toluidine pure se combine aisément avec les acides. Sa solution alcoolique se prend, avec la plupart des acides, en masses cristallines qu'on n'a besoin que de soumettre à une nouvelle cristallisation pour les avoir pures. — Les sels ainsi produits sont sans odeur, mais, à l'air, ils se colorent promptement en rose, comme les sels d'aniline; ils se décomposent par les alcalis caustiques et carbonatés, en mettant la toluidine en liberté, sous la forme d'un coagulum cristallin.

Le tableau ci-après donne la nature, les formules et les propriétés des principaux sels de toluidine :

Noms des Sels.	Formules.	Cristallisation ou état du sel.	Caractères et observations.
Chlorhydrate de toluidine.	$C^{14}H^{9}Az, HCl$	Paillettes blanches.	Jaunit promptement à l'air. Peu soluble dans l'éther. Soluble dans l'eau et l'alcool. Solution acide. — Se sublime comme le sel ammoniac.
Chloroplatinate.	$C^{14}H^{9}Az, HCl, PtCl^{2}$	Paillettes orangées.	»
Chloro-aurate.	$C^{14}H^{9}Az, HCl, AuCl^{3}$	Précipité se prenant en une masse cristalline comme feutrée.	Fond dans l'eau vers 50 à 60°. — Se dissout à une température plus élevée en donnant de belles aiguilles jaunes très-brillantes.
Nitrate.	»	Cristallisable.	»
Phosphate.	»	Idem.	»
Sulfate.	$2C^{14}H^{9}Az, SO^{3}, 2HO$	Précipité cristallin.	Peu soluble dans l'alcool; très-soluble dans l'eau; insoluble dans l'éther.
Oxalate acide.	$C^{14}H^{9}Az, C^{2}O^{3}, 2HO$	Fines aiguilles soyeuses.	Insoluble dans l'éther; assez soluble dans l'eau et l'alcool bouillants; la solution a une réaction acide.

Dérivés de la toluidine.

CHRYSOTOLUIDINE.

MM. Girard, De Laire et Chapoteaut (1), dans leurs recherches sur la formation des *triamines*, engendrées par l'aniline et la *toluidine*, ont trouvé que 3 équivalents de toluidine pure peuvent perdre chacun 2 équivalents d'hydrogène sous l'influence d'un agent quelconque de déshydrogénation, se souder et donner naissance à une *base colorante jaune* que ces chimistes ont appelée pour cette raison *chrysotoluidine*, qui est à la toluidine ce que la rosaniline est à un mélange déterminé de toluidine et d'aniline.

La *chrysotoluidine* a pour formule $C^{42} H^{21} Az^3$.

MM. Girard, De Laire et Chapoteaut ont également reconnu que la *chrysotoluidine* comme la violaniline, était susceptible d'échanger 3 atomes d'hydrogène contre 3 atomes des radicaux toluyle, phényle, éthyle, et donnait naissance à de nouveaux produits colorés. (*Voir la note 4 de l'Appendice.*)

La *chrysotoluidine* étant une triamine colorée en jaune, cette base pourrait bien avoir, d'après M. Alfraise, quelques rapports avec la *rosatoluidine*, décrite par Albert Roussille (2), laquelle rosatoluidine ne serait elle-même que le *rouge de toluidine* obtenu par M. Coupier avec la toluidine et la xylidine.

A l'Exposition universelle, classe 45, on pouvait voir dans la vitrine nº 21, de la maison Hulot et Berrurier, de Puteaux, des teintures réalisées avec la *chrysotoluidine monoéthylée*, préparée d'après les procédés de MM. Girard, De Laire et Chapoteaut.

ACIDE TOLUÉNYLSULFAMIQUE OU ACIDE THIOTOLUIQUE (3). — « Le nitrotoluène $C^{14} H^7 (AzO^4)$, traité par une solution saturée de sulfite d'ammoniaque est réduit. On sou-

(1) Voir le nota correspondant à la *violaniline* (page 268).

(2) Albert Roussille, *Bulletin de la Société chimique*, novembre 1866, p. 354.

(3) Pelouze et Frémy, *Traité de Chimie générale*. T. 6, p. 53. Hilkekamp, *Ann. de Chim. et de Phys*. T. XLV, p. 344.

met le mélange à l'ébullition pendant 8 à 10 heures avec de l'alcool absolu et quelques fragments de carbonate d'ammoniaque, en ayant soin de faire condenser et de faire refluer les vapeurs. La réduction terminée, on laisse refroidir. Au bout de 24 ou de 48 heures, tout le sulfite d'ammoniaque s'est séparé de la liqueur. On filtre, et l'on évapore jusqu'à consistance sirupeuse, en ayant soin d'ajouter du carbonate d'ammoniaque pour maintenir la liqueur alcaline.

« Au bout de quelque temps, il se dépose des paillettes cristallines que l'on sépare de l'eau-mère en agitant le tout avec de l'éther, les paillettes restent quelque temps en suspension, puis finissent par se déposer ; on peut alors séparer les cristaux par décantation, on les chauffe à 50 ou 60°, puis on les dessèche dans le vide. »

Ces cristaux, qui sont en paillettes fines et soyeuses, représentent le sel ammoniacal de l'*acide thiotoluique* $C^{14} H^9 Az, S^2 O^6$ (appelé aussi *acide toluénylsulfamique.*)

Ils sont insolubles dans l'éther, mais solubles dans l'eau et l'alcool.

La composition de ce sel ammoniacal est représentée par la formule $C^{14} H^8 (Az H^4) Az, S^2 O^6$.

Nous appelons l'attention des chimistes sur ce sel, à cause des réactions colorées suivantes :

Ce sel, inaltérable à l'air sec, se décompose peu à peu à l'air humide *en se colorant en rouge.*

La solution de *thiotoluate d'ammoniaque* est colorée en *pourpre* par le sesquichlorure de fer, et par la chaleur, le sel de fer se dépose à l'état d'un précipité noir.

TOLUIDINE (3 équiv.) et ANILINE (1 équiv.).

MAUVÉINE.

(BASE DES VIOLETS AU CHROMATE).

Procédés de M. W. H. PERKIN (1).

D'après M. W. H. Perkin, la *mauvéine* serait le résultat de l'accouplement de 3 molécules de toluidine et de 1 mo-

(1) *Annalen der Chemie und Pharm.* T. 131, p. 201. — *Bulletin de la Société chimique de Paris*, M. E. Kopp.

lécule d'aniline, ayant ensemble perdu 5 équivalents d'hydrogène (ou 10 atomes), ainsi que la réaction suivante le démontre :

$$\underbrace{3(C^7H^9Az)}_{\text{Toluidine}} + \underbrace{C^6H^7Az}_{\text{Aniline}} + \underbrace{O^5}_{\text{Oxygène}} = \underbrace{C^{27}H^{24}Az^4}_{\text{Mauvéine}} + \underbrace{5H^2O}_{\text{Eau.}}$$

(*Voir à l'Appendice la note nº 10.*)

TOLUIDINE (2 équiv.) et ANILINE (1 équiv.).

ROSANILINE.

(BASE DES ROUGES D'ANILINE).

Procédé de M. HOFMANN.

(Académie des Sciences, 24 février 1862).

Deux équivalents de *toluidine* et un équivalent d'*aniline*, en perdant simultanément chacun 2 équivalents d'hydrogène (soit par oxydation, soit de toute autre façon), peuvent se souder et donner naissance au nouvel alcaloïde découvert, étudié et désigné par M. C. W. Hofmann, sous le nom de *rosaniline*.

La réaction est la suivante :

$$\underbrace{2(C^7H^9Az)}_{\text{Toluidine.}} + \underbrace{C^6H^7Az}_{\text{Aniline.}} + O^3 = H^6O^3 + \underbrace{C^{20}H^{19}Az^3}_{\text{Rosaniline.}}$$

(*Voir à l'Appendice la note nº 7. — Mémoire de M. Hofmann, sur la rosaniline et ses sels*).

TOLUIDINE (1 équiv.) et ANILINE (2 équiv.).

MAUVANILINE.

Procédé de MM. GIRARD, DE LAIRE *et* CHAPOTEAUT.

(Recherches présentées à l'Académie des Sciences, 4 mars 1867), par l'intermédiaire de M. Pelouze). — (Brevets de MM. Girard et De Laire, du 21 février 1867, nº 75101, — et 25 février 1867, nº 75168).

« MM. Girard, De Laire et Chapoteaut ont découvert une nouvelle base, à laquelle ils ont donné le nom de *mauva-*

niline, et qui fait l'objet principal de la note présentée à l'Académie des sciences le 4 mars 1867. Cette base est l'homologue le plus rapproché de la rosaniline. En effet, elle ne diffère de cette dernière que par le *vice versâ* des équivalents d'aniline et de toluidine, c'est-à-dire qu'il est formé de 2 équivalents d'aniline (au lieu de 1), et de 1 équivalent de toluidine (au lieu de 2) soudés ensemble en perdant chacun 2 équivalents d'hydrogène. On peut s'expliquer la réaction par l'équation suivante, de M. Alfraise :

$$\left.\begin{array}{l}\underbrace{C^{12}H^5,AzH^2-H^2}_{\text{Aniline.}}\\ \underbrace{C^{12}H^5,AzH^2-H^2}_{\text{Aniline.}}\\ \underbrace{C^{14}H^7,AzH^2-H^2}_{\text{Toluidine.}}\end{array}\right\} = \left\{\begin{array}{l}C^{12}H^5Az\\ C^{12}H^5Az\\ C^{14}H^7Az\end{array}\right\} = \underbrace{C^{38}H^{17}Az^3}_{\text{Mauvaniline.}}$$

MM. Girard, De Laire et Chapoteaut assignent les caractères suivants à la *mauvaniline :*

Elle accompagne presque toujours la rosaniline ou ses sels, mais on la trouve surtout dans les fuchsines à nuances violacées.

L'analyse élémentaire a fourni les nombres suivants :

	I.	II.	III.	Calculé.
Carbone. . .	76.90	77.00	77 00	C^{38} = 77.03
Hydrogène. .	6.20	6.40	6 10	H^{18} = 6.08
Azote.	14.00	14.20	14.10	N^3 = 14 22
Oxygène. . .	»	»	»	O = 2.27
				100.00

La formule serait donc $C^{38}H^{17}N^3$, HO.

La mauvaniline est une base cristallisée. Ses cristaux, d'un brun clair, se foncent par la chaleur.

Maintenus, même pendant plusieurs heures dans une étuve, entre 120 et 130° C., ils retiennent 1 équivalent d'eau, qu'ils ne perdent qu'en se décomposant sous l'action d'une température plus élevée. La mauvaniline est

soluble dans l'éther, la benzine et l'alcool. Elle est insoluble dans l'eau froide, très-peu soluble dans l'eau bouillante.

Elle se dissout dans les acides et forme avec eux des sels; l'acétate et le chlorhydrate cristallisent facilement. Ils présentent un reflet vert-bronze, analogue à celui des sels de rosaniline.

Ils sont un peu solubles dans l'eau froide, assez solubles dans l'eau bouillante, et surtout dans l'eau très-acide.

Leur pouvoir tinctorial est comparable à celui des sels de rosaniline, et communique à la soie et à la laine une très-belle couleur mauve, de là son nom de *mauvaniline.*

Soumise à la distillation sèche, elle donne de l'aniline, de la toluidine accompagnées des mêmes alcalis secondaires.

La mise au jour de la mauvaniline fait comprendre pourquoi il se trouve dans le commerce des fuchsines violettes et d'autres jaunes. Les premières doivent leur nuance groseille à la présence des sels de mauvaniline, et les secondes doivent leur nuance rouge jaunâtre à l'existence des sels de chrysotoluidine.

MM. Girard, De Laire et Chapoteaut n'ont pas encore publié le moyen qu'ils emploient pour opérer l'accouplement de l'aniline et de la toluidine, de manière à produire de la *mauvaniline* et non de la *rosaniline*. — Il résulterait cependant des renseignements fournis à M. Alfraise, que le sesquichlorure de carbone (tétrachlorure d'Hofmann) aurait la propriété d'engendrer la mauvaniline, en le chauffant avec le mélange d'aniline et de toluidine.

Nous croyons que, si cette réaction s'opère avec netteté, et surtout donne un bon rendement, l'industrie pourra produire le chlorure de carbone (M. Casthelaz, entre autres industriels) à des conditions de bon marché telles que la mauvaniline pourra entrer en concurrence avec la rosaniline pour la production des violets et des bleus fabriqués avec les radicaux alcooliques.

Des violets de mauvanile ont été essayés par l'industrie.

A l'Exposition universelle, dans la classe 45, on pouvait voir dans la vitrine de MM. Hulot et Berrurier, de Puteaux (Seine), des teintures à base de *violet de mauvaniline triéthylée*. (Voir le brevet du 25 février 1867. — N° 75,168.)

Nous ne quitterons pas l'histoire de la *toluidine* sans dire quelques mots de son isomère, la LUTIDINE.

La LUTIDINE, d'après M. Anderson (1), se rencontre dans l'huile provenant de la distillation des os, de la corne, dans l'huile de Dippel en un mot.

Cet alcali bout à 154° et passe avant la *picoline*, base trouvée également par M. Anderson dans les produits huileux de la distillation des matières animales.

La *lutidine* est aussi contenue, d'après M. C. Greville-Williams (2), dans la partie la plus volatile de la quinoléine brute, provenant de la distillation de la cinchonine avec la potasse caustique.

Chose remarquable, les homologues de l'aniline trouvent leurs isomères dans ces produits huileux, ainsi que nous le montrerons à la suite de l'histoire de chacune de ces bases. — Notre but, en parlant de ces isomères, est d'appeler l'attention des chimistes sur l'étude chimique et industrielle des huiles provenant de la distillation sèche des matières animales, os, cornes, substances albumineuses, sang, etc., huiles très-riches en alcaloïdes artificiels.

DE LA XYLIDINE.

Formule : $C^{16} H^{11} Az$.
C^{16} ~~H^{11}~~ ~~N~~. Gerhardt.

(1) Anderson (1851), *Ann. der Chem. und Pharm.* T. LXXX, p. 57.

(2) C. Greville-Williams, *Transact. of the Roy. Soc. of Edimbourg.* T. 21, part. 3.

En extrait : *Ann. de Chim. et de Phys.*, 3e série. T. XLV, p. 488.

Composition (1).

Carbone	79.33
Hydrogène	9.09
Azote	11.58
	100.00

On doit la découverte de la *xylidine* à M. Cahours (2), qui fit connaître cette base en 1850.

Depuis cette époque, elle a été étudiée par MM. Church, Warren de la Rue, H. Muller, Coupier. — Ce dernier, dans son usine de Poissy, fabrique aujourd'hui de la xylidine presque pure.

C'est une huile presque incolore, qui se colore promptement à l'air en violet, et finit par se résinifier. Elle bleuit le tournesol, et bout à 213°—214°.

Le *chloroplatinate de xylidine* forme des aiguilles jaunes, courtes et groupées en étoiles.

Le *sulfate* $2C^{16}H^{11}Az, SO^3, 2HO$ est peu soluble dans l'eau froide, et cristallise dans l'eau bouillante sous la forme de longues aiguilles incolores, d'une réaction acide.

L'*oxalate* présente également une réaction acide. — On le voit, l'étude de la xylidine en général, et principalement l'étude de ses sels sont loin d'être aussi complètes que l'étude de l'aniline et de la toluidine.

La *xylidine* est obtenue par les mêmes moyens employés pour l'obtention de l'aniline et de la toluidine, c'est-à-dire en faisant agir les agents réducteurs sur le *nitrotoluène*.

Le produit de la rectification de l'huile de Dippel contient un isomère de la xylidine. Il se trouve dans la portion qui distille après la *lutidine*.

Cet isomère, trouvé et étudié par Anderson, en 1854, a été nommé par lui *collidine*.

(1) Cette composition est celle de la *collidine* isomère de la xylidine. — Anderson (1854). *Philos. Magaz.* Serie 4. T. 9, pages 145 et 214, et *Ann. der Chem. und Pharm.* T XCIV, p. 358.

(2) Cahours (1850), *Compt.-Rend. de l'Acad.* T. 30, p. 319. Church, *Journ. fur. Prakt Chemic.* T. LXVII, p. 43.

Le point d'ébullition de cette base est à 179°.

M. Gréville-Williams a trouvé ce même alcali, mais en très-petite quantité dans la quinoléine brute.

DE LA CUMIDINE.

Syn. : Azoture de cuményle et d'hydrogène.

Formule : $C^{18}H^{13}Az$.

$$C^{18}H^{13}N = N(C^{18}H^{11})H^2. \text{ Gerhardt.}$$

Composition élémentaire.

	D'après M. Williams.	Calcul.
Carbone.	80.7	80.0
Hydrogène.	8.79	9.6
Azote..	»	10.4
		100.00

Historique. — La cumidine a été découverte en 1848, par M. Nicholson (1) qui en fit connaître presque toutes les propriétés.

La même année, M. Hofmann (2) faisait connaître la *cyanocumidine*, et M. Cahours (3), la *nitrocumidine*.

Préparation de la cumidine (4). — « Cet alcali se produit par la réduction du nitrocumène.

« On sature une solution alcoolique de ce corps, d'abord par le gaz ammoniac, puis par l'hydrogène sulfuré. Quand, au bout de quelques jours, il s'est formé un dépôt de soufre et que l'odeur de l'hydrogène sulfuré a disparu, on répète la même opération et l'on soumet tout le liquide à la distillation, ce qui accélère la décomposition de l'hydrogène sulfuré. On continue ce traitement jusqu'à ce que tout le nitrocumène soit transformé. Après avoir éloigné, par une dernière distillation, tout l'alcool et tout le sulfure ammonique, on fait dis-

(1) Nicholson (1848), *Ann. der Chem. und Pharm.* T. LXV, p. 58.
(2) Hofmann (1848), *Idem.* T. LXVI, p. 145.
(3) Cahours (1848), *Compt. rend. de l'Acad.* T. XXVI. p. 315.
(4) Gerhardt, *Traité de Chimie organique.* T. 3, p. 589.

soudre le résidu dans l'acide chlorhydrique, et l'on évapore la solution jusqu'à ce qu'elle se prenne par le refroidissement en une masse cristalline de chlorhydrate de cumidine.

La potasse en sépare la cumidine sous la forme d'un liquide oléagineux. On la transforme en oxalate, on évapore à siccité, et on reprend par l'alcool bouillant pour décolorer par le charbon animal.

L'oxalate se dépose par le refroidissement en tables incolores, d'une parfaite pureté. La solution de ce sel, additionnée de potasse, met en liberté la cumidine qu'on purifie par la rectification. »

Propriétés. Caractères distinctifs. — La cumidine est liquide, mais elle cristallise en tables carrées, quand on la place dans un mélange réfrigérant. Ces tables repassent bientôt à l'état liquide par une élévation de température.

Cet alcali réfracte fortement la lumière; il possède une odeur particulière et une saveur brûlante.

L'alcool, l'éther, l'esprit de bois, les huiles grasses le dissolvent abondamment. Il est également peu soluble dans l'eau.

La cumidine est sans action sur les couleurs végétales.

Elle se vaporise lentement à la température ordinaire et tache momentanément le papier.

Sa densité est de 0.9526.

Son point d'ébullition est fixé à 225°, à la pression barométrique de 761^{mm}.1.

La vapeur de la cumidine est inflammable et brûle avec une flamme fuligineuse.

Incolore quand elle est fraîchement préparée, la cumidine se colore rapidement à l'air, en jaune d'abord, puis en rouge foncé; la chaleur favorise ce changement de couleur.

Ainsi que l'aniline et la toluidine, la cumidine colore rapidement en jaune le bois de pin et de sapin, mais avec les hypochlorites, elle ne présente pas la réaction particulière à l'aniline.

L'acide nitrique concentré dissout la cumidine avec une belle couleur pourpre; l'eau en sépare ensuite des flocons qui paraissent avoir des caractères acides.

L'acide chromique sec agit vivement sur la cumidine, mais sans l'enflammer.

Un mélange de chlorate de potasse et d'acide chlorhydrique attaque vivement la cumidine. Il se produit une matière visqueuse et brune, qui possède à un haut degré l'odeur de l'acide trichlorophénique. Ce produit, traité par l'alcool, se dissout en partie en laissant un corps cristallin qui ressemble beaucoup au chloranile.

La solution aqueuse de la cumidine précipite le perchlorure de fer; mais elle ne précipite ni les sels de zinc, ni ceux d'alumine.

La cumidine donne aussi des dérivés semblables aux anilides et aux amides.

Sels de cumidine. — A l'exception de quelques combinaisons doubles renfermant des chlorures métalliques, les sels de cumidine sont incolores, quelques-uns rougissent légèrement en absorbant l'humidité de l'air. Ils cristallisent facilement, sont solubles dans l'eau, encore plus dans l'alcool et possèdent une réaction acide. Ils sont anhydres comme les sels d'aniline.

La solution des sels de cumidine est décomposée par les alcalis; la cumidine est alors mise en liberté.

Le tableau ci-après donne le nom, l'état et les caractères distinctifs des principaux sels de cumidine :

Noms des Sels.	Formules.	Cristallisation ou état du sel.	Caractères et observations.
Chlorhydrate de cumidine.	$C^{18}H^{13}Az, HCl$	Prismes volumineux et incolores.	Fond et se sublime à une température supérieure à 100°.
Chloroplatinate.	$C^{18}H^{13}Az, HCl, PtCl^2$	Longues aiguilles jaunes.	Décomposable par l'eau bouillante. -- Quelques gouttes d'alcool dissolvent une grande quantité de ce sel, qui se sépare au bout de quelque temps en gouttes huileuses rouge foncé qui cristallisent dès que l'alcool est évaporé. A 100°, ce sel devient plus foncé.
Chloropalladite?	$C^{18}H^{13}Az, PdCl$?	Idem.	»
Chloro-aurate.	»	Précipité violet.	Plus foncé que le cyanoferrure de cuivre. — Se dissout avec une couleur violette dans l'alcool.
Bromhydrate.	$C^{18}H^{13}Az, BrH$	»	Cristallise aisément.
Iodhydrate.	$C^{18}H^{13}Az, IH$	»	Ce sel paraît être le plus soluble des sels de cumidine.

Noms des Sels.	Formules.	Cristallisation ou état du sel.	Caractères et observations.
Fluorhydrate.	$C^{18} H^{13} Az, Fl H$	»	Cristallise aisément.
Nitrate (1).	$C^{18} H^{13} Az, Az O^5, H O$	Aiguilles incolores.	Sel incolore si l'acide employé n'est pas trop concentré. — Soluble dans l'eau et l'alcool. Il est inaltérable à 100°.
Sulfate (2).	$2 (C^{18} H^{13} Az) S O^3, 2 H O$	Masse cristalline.	Plus soluble dans l'alcool que dans l'eau. — Saveur très-amère. — Rougit à 100° et développe l'odeur particulière de la cumidine, sans éprouver pour cela d'altération.
Phosphate.	»	»	Cristallise aisément.
Oxalate.	»	»	Cristallise avec facilité.
Acétate.	»	»	Cristallise aisément.
Tartrate.	»	»	Idem.

(1) Le *nitrate d'argent* donne, avec la cumidine, un sel cristallisant en longues aiguilles.

(2) Le *sulfate de cuivre* donne, avec la cumidine, un beau précipité vert.

PARVOLINE.

Isomère de la Cumidine.

Cet alcali a été trouvé, par M. Williams, dans le goudron produit par la distillation sèche des schistes bitumineux du Dorsetshire. Il bout au-dessous de 260°. — Ses propriétés n'ont pas encore été décrites.

DÉRIVÉS COLORÉS DU CYMÈNE.

(*Série cyménique, groupe Thymilique de* GERHARDT).

Nous rappelons que l'acide nitrique convertit le cymène en *acide toluique* ou nitrotoluique, et qu'un mélange d'acide nitrique et d'acide sulfurique convertit cet hydrocarbure en *binitrocymène.*

L'action des agents réducteurs sur le binitrocymène, seul dérivé bien connu du cymène, n'a pas été étudiée; du moins, nous n'en trouvons trace nulle part.

On ne connaît donc pas par suite l'alcaloïde *cyménine.*

Mais nous ne pouvons quitter l'histoire du cymène, sans parler d'un corps appartenant à la série cyménique.

Nous voulons parler du THYMOÏLE, qui est un dérivé par oxydation de *l'hydrate de thymyle* (1).

L'*hydrate de thymyle* ou *thymol* ($C^{20} H^{14} O^2$) paraît constituer la partie oxygénée de l'*essence de thym* (thymus vulgaris, L.), et de l'*essence de monard* (2) (monarda punctata).

D'après les recherches de M. Lallemand, le thymol est susceptible, sous l'influence des oxydants, tels que l'acide chromique ou un mélange d'acide sulfurique et de peroxyde de manganèse, de donner naissance à une sub-

(1) Doveri, *Ann. de chim. et de phys.* 3e série. T. 20, p. 174.
Lallemand, *Compt.-rend. de l'Acad.* T. 37, p. 498, et t. 38, p. 1022.

(2) Arppe, *Ann. der chem. und pharm.* T. LVIII, p. 42.
Gerhardt, *Traité de chimie organique.* T. 3, p. 609 et suivantes.

stance homologue de la *quinone*, et à laquelle M. Lallemand a donné le nom de THYMOÏLE.

Le *thymoïle* se présente sous la forme de lames quadrangulaires d'un jaune orangé, entrant en fusion à 48°, en formant un liquide jaune foncé. Quand on essaie de distiller le *thymoïle*, la température s'élève rapidement jusqu'à 235°, et, en même temps qu'une grande partie se sublime, une autre portion se décompose en laissant un résidu huileux, rouge foncé, qui se concrète en prenant une *belle teinte violette avec des reflets irisés*.

« Les agents réducteurs se comportent avec le thymoïle comme avec la quinone, en y fixant de l'hydrogène et en donnant naissance au *thymoïlol*.

« Une combinaison de *thymoïlol* et de *thymoïle* s'obtient en mélangeant des poids égaux des deux substances dissoutes dans l'alcool bouillant : le mélange devient instantanément d'un *rouge foncé*, et, par le refroidissement, laisse déposer de beaux cristaux prismatiques d'une *teinte violette par transmission et offrant par réflexion des reflets bronzés, métalliques, semblables à ceux qu'on observe sur les élytres de beaucoup de coléoptères.* »

La même combinaison se produit dans la première phase de la réaction du thymoïle et de l'acide sulfureux, ainsi que du thymoïlol et des agents d'oxydation.

Nous appelons l'attention des chimistes sur ces réactions, leur rappelant que Gerhardt, non sans raison, avait placé le *thymoïle* dans la série cyménique, à laquelle appartient également le groupe térébique qui, on le sait, renferme les essences de térébenthine et ses isomères.

CHAPITRE II.

PRÉPARATION INDUSTRIELLE DES ANILINES COMMERCIALES (ANILINE, TOLUIDINE).

Au début des couleurs d'aniline, les manufacturiers de Lyon et de Mulhouse fabriquaient eux-mêmes leur aniline avec la nitrobenzine qu'ils achetaient aux fabricants des environs ou de Paris (à M. Larocque, entre autres).

En 1860, MM. Poirrier et Chappat, à Saint-Denis ; Boutin et Peyroux, à Le Vallois ; Petersen et Sichler, à Villeneuve-la-Garenne ; Mme veuve Brigonnet (M. Charles Brigonnet), à Saint-Denis ; Depouilly frères, à Clichy-la-Garenne ; Collin et Coblentz frères, à la Briche, près Saint-Dênis, montèrent les premiers la fabrication industrielle de l'aniline, par la réduction de la nitrobenzine.

En 1861, MM. Sydney-Langlois, à Puteaux ; Laurent et Casthelaz, à Aubervillers, joignirent la fabrication de l'aniline à celle de la nitrobenzine montée chez eux depuis 1859.

La même année 1861, M. Luxer, aux Charmes (Vosges), achetait d'importantes quantités de nitrobenzine, qu'il transformait en aniline pour les manufactures de Mulhouse, de Bâle, etc.

En 1864, M. Rajecki, à la gare d'Ivry, ajoutait la fabrication de l'aniline à celle de la nitrobenzine montée, une des premières, dans son usine, en 1859.

Les produits dérivés du goudron de houille sont aussi fabriqués avec intelligence, depuis plusieurs années, par la « Compagnie parisienne d'éclairage et de chauffage par le gaz. »

En Angleterre, la fabrication de l'aniline, de ses produits et de leurs dérivés colorés, fut entreprise par MM. Allen, à Bow-Common ; — Dawson-Holliday, à Huddersfield ; — Miller et Cie, à Glasgow ; — Simpson, Maule

et Micholson, à Londres; — Wilson et Flechter, à Mileend; — Spurr (Dr Wolf), à New-Brunswick (colonie anglaise); — Hollyday fils (T et C), à New-York (Broadway, 194); — Compagnie Union Coal et Oil, New-York.

L'aniline, ses homologues et leurs dérivés colorés sont aussi fabriqués, à l'étranger, par Mme E. Donny-Baertsoen, à Gand; — MM. Brömer, à Francfort-sur-le-Mein; — Œhler (K.), à Offenbach (Grand-Duché de Hesse; — Jœger, Bayer (Frédéric) et Cie, à Barmen (Prusse); — Wurtz, à Leipsick (Saxe); — Muller et Cie, à Bâle (Suisse); — Knosp, à Stuttgard (Wurtemberg); — Graf et Cie, à Nuremberg (Bavière); — Bredt, à Barmez (Prusse); — Langerfeld et Frœhling, à Berlin; — Maister (Lucius) et Cie, à Hoechst (Nassau); — Halle et Cie, à Biebrich; — Weiler (J.-W.) et Cie, à Cologne; — Tillmanns (H.), à Crefeld; — Jacobsen (Emile), à Berlin; — Polley (Charles), à Simmering, près Vienne (Basse-Autriche); — Geigy (T.-R.), à Bâle (Suisse) (1).

Décrivons maintenant les procédés proposés et employés par l'industrie pour fabriquer l'aniline et ses homologues.

De tous les modes de formation de l'aniline et de ses homologues, que nous avons indiqués dans le chapitre précédent, les seuls qui puissent servir pour une préparation industrielle, sont :

1° L'extraction de ces alcaloïdes directement du goudron de houille;

2° L'extraction de ces bases des huiles lourdes provenant de la distillation des goudrons;

3° Enfin, les procédés basés sur la réduction des composés nitrés dérivés des divers hydrocarbures retirés par distillation fractionnée des huiles rectifiées de houille.

(1) Tous ces fabricants ont exposé tout ou partie des produits de leurs manufactures à l'Exposition de Londres de 1862, — ainsi qu'à l'Exposition universelle de 1867. — Les noms et adresses sont extraits des deux catalogues officiels.

I. EXTRACTION DIRECTE DE L'ANILINE DU GOUDRON DE HOUILLE.

Procédé de M. E. Kopp (1). — (1860).

« Le moyen qui paraît le plus rationnel, et qui mériterait d'être essayé, consisterait, dit M. Kopp, à traiter le goudron en nature, tel qu'il se condense dans les condensateurs des fabriques de gaz, par de l'acide hydrochlorique du commerce ou par de l'acide sulfurique, étendu de trois à quatre fois son volume d'eau. Il est facile d'imaginer des appareils mécaniques au moyen desquels on parviendrait à mélanger intimement le goudron avec l'acide; à défaut d'appareil spécial, on atteindrait le même but en remplissant un tonneau à moitié de goudron, ajoutant 1/5 à 1/6 de son volume d'acide, et roulant et agitant le tonneau jusqu'à ce que l'acide ait pu s'emparer de toutes les substances capables de s'y combiner. On laisserait couler le tout dans une citerne où, peu à peu, s'effectuerait la séparation du goudron proprement dit d'avec le liquide acide aqueux.

« Le même liquide acide servirait au traitement d'une nouvelle quantité de goudron, jusqu'à ce que les bases aient à peu près saturé l'acide.

« On obtiendrait ainsi une solution aqueuse très-impure, mais renfermant les hydrochlorates ou sulfates d'ammoniaque et des autres bases organiques contenues dans le goudron, telles que l'aniline, la quinoléine, le pyrrol, la picoline, pyrrhidine, lutidine, toluidine, cumidine, etc.

« En évaporant la solution de ces sels presque jusqu'à siccité, introduisant le résidu dans un alambic et ajoutant un excès de lait de chaux (pour pouvoir employer sans inconvénient la chaux, il est plus favorable de faire usage d'acide hydrochlorique, qui forme du chlorure de calcium très-soluble), les bases seraient mises en liberté.

(1) E. Kopp. — Mémoire déjà cité. — Moniteur scientifique du Dr Quesneville. — 15 juillet 1860.

L'ammoniaque, comme base la plus volatile, se dégagerait d'abord et pourrait être recueillie à part. En chauffant à une température de plus en plus élevée, les autres bases se dégageraient ensuite et se condenseraient dans le serpentin. L'aniline se trouverait parmi les liquides distillant entre 150 et 250° C.

« La manipulation du goudron en nature étant une opération très-désagréable et présentant beaucoup d'inconvénients, il peut être préférable, dans un grand nombre de cas, de distiller d'abord le goudron et de n'opérer que sur les huiles distillées plus pures et plus limpides.»

II. EXTRACTION DE L'ANILINE DE L'HUILE DE GOUDRON DE HOUILLE.

L'aniline, à cause de son point d'ébullition élevé (182°), ne se rencontre guère dans les parties les plus volatiles de l'essence de goudron de houille; mais elle se trouve en quantité notable dans les huiles qui distillent entre 150 et 230°. Celles-ci renferment, d'après M. Hofmann, environ 1 0/0 de bases organiques, formées principalement d'aniline et de quinoléine. — Les huiles distillant à une température supérieure à 250°, renferment surtout de la quinoléine, mais très-peu d'aniline.

Voici les divers procédés proposés pour extraire l'aniline et ses homologues de ces huiles lourdes.

Tout d'abord, décrivons le procédé décrit par M. Runge, en 1834, et avec lequel ce savant découvrit l'aniline (*kyanol* ou *cyanol*) dans le goudron de houille.

1° *Procédé de M.* Runge (1). — (1834).

(Extrait de l'Annuaire de Berzélius. — Année 1837).

« On mêle ensemble 12 parties d'huile de houille, 2 parties de chaux et 50 parties d'eau et on abandonne ce mélange pendant 8 heures, en ayant soin d'agiter souvent Ensuite on sépare de l'huile la solution aqueuse qui doit

(1) *Poggend. Annal.* T. 31 et 32. (Voir le n° 2 de l'*Appendice.*)

nous servir ici, et on la distille jusqu'à moitié. On sépare dans le produit distillé le *cyanole* de l'ammoniaque, de même que de trois autres corps oléagineux que *Runge* a nommés leucole, acide carbolique et *pyrrole*, dont nous parlerons plus bas.

« A cet effet, on traite par de l'acide hydrochlorique en excès, le produit distillé, tant à l'huile qu'à l'eau passée avec elle. Par la distillation, il se sépare maintenant de l'acide carbolique et du pyrrole, tandis que le *cyanole* et le leucole, qui sont des bases salifiables, restent combinés à l'acide. On continue la distillation jusqu'à ce que quelques gouttes du produit, traitées par de l'acide nitrique concentré, ne se colorent plus en rouge, brun ou jaune.

« Le résidu dans la cornue est jaune ; on le sursature de soude caustique et on distille; les bases passent alors accompagnées d'eau. On ajoute au produit de l'acide acétique en excès et le soumet à une nouvelle distillation. On obtient de l'acétate de cyanole et de l'acétate de leucole avec de l'eau, et il reste de l'acétate d'ammoniaque dans la cornue. On interrompt la distillation, lorsqu'une goutte du produit ne manifeste plus de teinte jaune sur un morceau de bois de pin. Pour séparer les deux bases l'une de l'autre, on les transforme en oxalates, ce que l'on opère par la distillation sur de l'acide oxalique, employé en quantité moindre qu'il n'est nécessaire, ou bien en y versant de nouvelles portions d'acétates, jusqu'à ce que tout l'acide oxalique se trouve saturé. L'acide acétique distille d'abord seul, ainsi que l'acide des acétates ajoutés en dernier.

« La masse saline restée dans la cornue est presque desséchée et contient un principe colorant brun, mêlé d'oxalate d'ammoniaque, de *cyanole* et de leucole; on la pulvérise, la traite par un peu d'alcool de 85 0/0, et la recueille sur un filtre. L'alcool dissout les principes colorants et laisse les sels à l'état blanc; on ajoute encore quelques gouttes d'alcool jusqu'à ce que le liquide passe incolore, puis on épure le sel par une grande quantité d'alcool, qu'on recueille à part. Il dissout les deux bases

oléagineuses combinées à l'acide oxalique et laisse le bioxalate d'ammoniaque; par l'évaporation de l'alcool, ces oxalates cristallisent séparément. Cependant, pour les séparer plus aisément, on dissout le sel sec dans très-peu d'eau bouillante, jusqu'à saturation, et abandonne la solution à la cristallisation. Il se forme de belles aiguilles incolores, qui sont de l'oxalate de leucole; au bout d'un certain temps, on aperçoit dans l'eau-mère restante de larges feuillets, dont la couleur tire sur le brun : c'est de l'oxalate de cyanole. On sépare ces deux sels aussi parfaitement que possible, et les fait cristalliser, chacun à part. Le sel de leucole est facile à purifier de cyanole ; mais la préparation de ce dernier à l'état pur est bien plus difficile Le sel de cyanole est parfaitement pur lorsque l'oxalate frotté sur la peau n'exhale plus l'odeur phosphorée qui caractérise les sels de leucole.

« Le principe colorant brun se sépare le plus aisément par la dissolution dans l'alcool, parce que, par l'évaporation, ce dernier emporte le principe colorant aux bords extrêmes du vase, ordinairement sous forme d'efflorescences. Lorsqu'on distille ces oxalates avec une solution de potasse caustique ou de carbonate de soude, les bases passent accompagnées de vapeurs d'eau, et une grande partie se dissout aussi dans l'eau condensée, et s'en laisse extraire au moyen de l'éther, qui les dépose par l'évaporation spontanée. »

2° *Procédé de M.* Hofmann (1843).

Voici, d'après ce savant chimiste, la marche à suivre pour extraire ces deux bases des huiles de goudron et pour les séparer ensuite :

On agite l'huile dans de grandes bonbonnes ou dans des tonneaux, avec de l'acide hydrochlorique du commerce. On laisse reposer, pendant 12 à 24 heures, et on sépare l'huile du liquide aqueux acide. Ce dernier est traité par de nouvelles quantités d'huile, jusqu'à ce que la majeure partie de l'acide soit saturé. On filtre la

solution encore acide des hydrochlorates des bases à travers un linge ou du papier à filtrer mouillés pour retenir la majeure partie de l'huile mécaniquement mélangée à la solution aqueuse.

Le liquide filtré est introduit dans un alambic en cuivre, et on l'y sursature par un excès de lait de chaux. Au moment de la saturation, le liquide s'échauffe beaucoup et il se dégage en abondance des vapeurs très-étourdissantes. Aussi faut-il se hâter de poser le chapiteau, qui lui-même doit communiquer avec le serpentin du réfrigérant. On chauffe pour obtenir une ébullition vive et régulière.

Le produit condensé est un liquide laiteux surnagé de gouttes huileuses. On distille tant que les vapeurs qui se dégagent de l'alambic possèdent encore l'odeur caractéristique et désagréable des premières parties distillées, ou que le liquide condensé présente encore la réaction caractéristique de l'aniline avec le chlorure de chaux.

On sature le liquide laiteux par de l'acide hydrochlorique, on concentre au bain-marie et on décompose enfin la solution placée dans un vase étroit et haut, par un petit excès d'hydrate de potasse ou de soude.

Généralement, les bases mises en liberté se réunissent de suite, sous forme d'un liquide, à la surface de la solution alcaline aqueuse. On enlève la couche huileuse avec une pipette et on la rectifie.

Le produit rectifié, surtout si l'on met de côté les dernières parties, distillant à une température supérieure à 200-210° et contenant surtout de la quinoléine, est de l'aniline suffisamment pure pour toutes les applications industrielles.

Si l'on veut obtenir de l'aniline chimiquement pure, il faut encore séparer complétement les huiles neutres que la couche huileuse, constituée par les alcalis organiques, peut encore renfermer. A cet effet, on dissout les alcalis dans l'éther, et l'on y verse de l'acide chlorhydrique ou sulfurique étendu, avec lequel les alcalis se combinent, tandis que toutes les huiles neutres restent en dissolution dans l'éther. On en décante la solution

acide qu'on décompose une dernière fois par la potasse caustique.

Enfin, on soumet l'huile alcaline à la distillation en fractionnant les produits; si l'on recueille les produits distillés en trois parties séparées, on trouve que le premier tiers renferme de l'aniline pure, tandis que les dernières portions contiennent principalement de la quinoléine.

Pour préparer de l'aniline chimiquement pure, on peut utiliser la propriété de l'oxalate d'aniline d'être facilement cristallisable, surtout dans une solution alcoolique.

En ajoutant à de l'aniline impure une solution alcoolique d'acide oxalique, il se précipite de l'oxalate d'aniline sous forme de magma de cristaux blancs, qu'on lave avec de l'alcool et qu'on exprime ensuite. Le sel, dissous dans une petite quantité d'eau bouillante à laquelle on ajoute ensuite un peu d'alcool, cristallise par le refroidissement en prismes obliques rhomboïdaux groupés en étoiles.

L'oxalate d'aniline est décomposé par les alcalis caustiques, par la chaux vive, et l'aniline est mise en liberté. En distillant, on peut ainsi l'obtenir chimiquement pure et exempte de toute autre base organique. A la distillation, il passe d'abord de l'eau, puis de l'eau chargée d'aniline, enfin, à 182°, de l'aniline pure.

3° *Procédé de M.* E. Kopp (1). — (1860.)

En parlant du traitement des goudrons (livre III, chapitre II), pour en préparer l'essence, l'huile solaire, l'huile minérale pour graissage et la paraffine, nous avons dit qu'on faisait usage d'acide sulfurique et de soude caustique pour l'épuration de ces produits.

Or, c'est précisément dans le résidu de ces opérations, autrefois jeté comme inutile, que se trouvent les substances qui, par des réactions ultérieures, sont appelées à fournir des matières colorantes.

(1) E. Kopp. — Moniteur scientifique, 15 juillet 1860.

En effet, l'acide sulfurique s'empare des composés alcalins, tels que l'aniline, la toluidine, la cumidine, la quinoléine, etc.; tandis que la soude se combine aux produits acides, tels que l'acide phénique, la créosote, l'acide rosolique, etc.

La manière la plus rationnelle pour extraire les alcaloïdes dont il vient d'être question, me paraît être la suivante, dit M. E. Kopp :

« On réunit ensemble toutes les liqueurs acides d'un côté et les liqueurs alcalines de l'autre.

« On détermine combien il faut de volumes de la liqueur acide pour saturer exactement et neutraliser un volume donné de la liqueur alcaline. Ceci étant connu, on mélange la solution alcaline avec le double d'acide qui serait nécessaire pour le saturer. On opère dans un vase en plomb ou en cuivre. Si le mélange se fait un peu rapidement, il y aura, par suite de la saturation de l'acide sulfurique par la soude caustique, un fort développement de chaleur, les liqueurs deviendront presque bouillantes, et il en résultera une solution concentrée de bisulfate de soude, retenant en dissolution les bisulfates d'aniline, toluidine, tandis que le phénol et la créosote se sépareront facilement sous forme d'une huile brune. On décante cette huile pendant que le tout est encore très-chaud, et on le rectifie; il passe d'abord un peu d'huile légère neutre, utilisable, d'après M. Vohl, dans la fabrication du photogène; plus tard distillent le phénol et la créosote presque purs.

« La solution aqueuse, acide, renfermant des sulfates acides de soude et des bases organiques, donne, en refroidissant, une abondante cristallisation de bisulfate de soude. On jette les cristaux sur un filtre et on recueille avec soin les eaux-mères.

« Il résulte des proportions d'acide sulfurique et de soude employées à l'épuration des produits de la distillation du goudron, qu'on doit toujours avoir beaucoup plus de liqueurs acides qu'il n'en faut pour la saturer, même en formant des bisels, les liqueurs alcalines. Pour ne pas perdre d'aniline, il faut donc encore traiter les

liqueurs acides non employées. A cet effet, on les chauffe à 60°-80° et on les sature incomplétement et de manière à leur conserver encore une réaction franchement acide par du carbonate de chaux ou par un lait de chaux.

« On laisse déposer le sulfate de chaux et l'on concentre le liquide surnageant décanté ou filtré.

« On y ajoute, en même temps, des eaux-mères du bisulfate de soude. Si un essai montre que la liqueur, déjà assez fortement concentrée, est encore trop acide, on en sature de nouveau une partie par du carbonate de chaux et l'on filtre pour séparer le sulfate de chaux.

« Ces opérations se font avec beaucoup de facilité et d'une manière suffisamment exacte, en mettant de côté une partie de la liqueur acide, saturant complétement le reste par du calcaire en poudre fine, réunissant de nouveau toutes les liqueurs en filtrant. Il est inutile de faire observer que, lorsque les liqueurs deviennent concentrées, il faut exprimer fortement le sulfate de chaux pour éviter de perdre de l'aniline.

« On introduit finalement les sulfates acides concentrés dans une chaudière de fer, munie d'un chapiteau et d'un serpentin réfrigérant, et on les y sursature par un excès de chaux vive ou de chaux hydratée en poudre. Il se forme du sulfate de chaux, du sulfate de soude, et les alcalis organiques sont mis en liberté. En chauffant, ils se volatilisent et se condensent en même temps que les vapeurs d'eau.

« S'il y avait trop d'eau ou trop de bases pour que ces dernières puissent surnager dans le liquide condensé, sous forme d'huile, il faudrait saturer la solution aqueuse distillée par l'acide hydrochlorique, évaporer d'abord à feu nu et puis au bain-marie, presque jusqu'à siccité, introduire le résidu dans une cornue, y ajouter un excès de chaux vive et distiller; on obtiendrait alors un liquide huileux principalement formé d'aniline, de toluidine, de chinoline suffisamment pur pour la préparation de la fuchsine et de l'aniléine.

« Si l'on voulait encore utiliser le bisulfate de soude pour en préparer le sulfate de soude neutre, on sature-

rait le bisulfate par le résidu de la chaudière en fer, renfermant du sulfate de chaux, du sulfate de soude et de la chaux en excès. Le liquide filtré à une température de 40°, maximum de solubilité du sulfate de soude, donnerait, par le refroidisssement, une abondante cristallisation de sulfate sodique suffisamment pur. »

4° PURIFICATION DES HUILES LOURDES DE GOUDRON DE HOUILLE.

Procédé de M. A. Béchamp (1).

M. Béchamp, sur les travaux duquel nous aurons à revenir tout-à-l'heure, s'est occupé (2) il y a quelques années, en 1860, de la purification des huiles lourdes de houille, bouillant entre 110° et 170°, dans le but d'en extraire les divers alcaloïdes, ainsi que de nouvelles quantités de carbures d'hydrogène.

« Le procédé qui consiste, dit ce chimiste, à traiter ces huiles par l'acide sulfurique et par la potasse étendus, ne les amène pas dans un état qui permette de séparer, par distillation fractionnée, les divers hydrocarbures qu'elles contiennent.

« Pendant que je m'occupais de la fabrication de l'aniline et des matières colorantes qu'elle peut fournir, j'ai constaté, dit M. Béchamp, que le bichlorure d'étain pouvait se combiner au sein de la benzine et de toutes pièces avec l'aniline et les autres bases du goudron de houille.

« Le procédé de traitement qui va être indiqué repose sur la facile formation de ces combinaisons stanniques. — Le bichlorure d'étain anhydre est soluble dans les hydrocarbures de la houille, tandis que ses combinaisons avec les bases qui peuvent y exister y sont insolubles ; si donc on verse de ce bichlorure dans ces huiles, il se

(1) Le *Moniteur scientifique*. T. VI. 183e liv. 1er août 1864. *Académie des Sciences*, séance du 4 juillet 1864.

(2) *Comptes-rendus de l'Académie des Sciences*. 3 septembre 1860.

formera un précipité qui contiendra les combinaisons stanniques.

« J'ai opéré sur des produits de diverses provenances ; ils étaient limpides, peu colorés, d'une odeur très-forte et très-désagréable, due à plusieurs bases odorantes ou fétides, ou à divers autres produits qui passent à la distillation dès que la température dépasse 110 à 120°, et qui s'opposent à la purification facile de ces carbures. — Cela posé, voici le mode de traitement qui m'a réussi :

« Par un essai préliminaire, on détermine la quantité de bichlorure d'étain fumant nécessaire pour précipiter complétement les composés basiques qui salissent les hydrocarbures ; cela fait, on ajoute une quantité proportionnelle du composé stannique dans la portion que l'on se propose de purifier (selon la nature des échantillons, il en faut de 60 à 100 grammes pour 5 litres). — Le précipité qui se forme aussitôt, pulvérulent ou visqueux, se réunit bientôt au fond des vases. (Il est inutile de dire que l'on sépare très-facilement les bases organiques qui sont contenues dans ce précipité, et que l'on peut en extraire de notables quantités d'aniline.) Le liquide surnageant est soumis à la distillation avant tout autre traitement.

« Lorsque les carbures ont passé, la cornue retient une plus ou moins grande quantité de produits fétides, goudronneux, qui, chauffés davantage, dégagent beaucoup de naphtaline.

« Avant de les soumettre à la distillation fractionnée, on agite les hydrocarbures avec l'eau alcalinisée par le carbonate de soude, afin d'enlever les traces excédantes du chlorure stannique.

« Par ce procédé, qui peut être facilement rendu industriel, le point d'ébullition du mélange se trouve notablement abaissé, si bien que, par la distillation au bain-marie, saturé de chlorure de sodium, on retire encore beaucoup de benzine (le 1/10e et même le 1/6e) des huiles de goudron qui en fournissent le plus. — En opérant sur le reste par la distillation fractionnée, on sépare de nouvelles portions de benzine, et l'on arrive facile-

ment à séparer plusieurs hydrocarbures connus et un nouvel hydrocarbure non encore signalé dans le goudron de houille :

La benzine entre.	80° et 86°
Le toluène entre.	110° et 114°
Le xylène entre.	126° et 130°
L'hydrocarbure nouveau entre.	138° et 140°
Le cumène entre.	148° et 151°
Le cymène entre.	172° et 175°

L'hydrocarbure nouveau du goudron de houille rectifié jusqu'à ce que son point d'ébullition reste fixe entre 139 et 140° est très-réfringent et d'une limpidité absolue, son odeur rappelle celle de la benzine ou plutôt celle du toluène, mais plus agréable. Outre la constance de son point d'ébullition, ce corps possède d'autres propriétés qui le distinguent nettement des hydrocarbures, homologues de la benzine (1).

« J'ai repris l'étude de ce composé, et j'espère pouvoir communiquer bientôt le résultat de mes recherches. »

Depuis ce travail, M. Béchamp n'a pas publié, que nous sachions, les résultats des nouvelles recherches sur le nouvel hydrocarbure en question.

III. FABRICATION DE L'ANILINE PAR LA RÉDUCTION DE LA NITROBENZINE.

1° RÉDUCTION DE LA NITROBENZINE PAR LE SULFHYDRATE D'AMMONIAQUE. — *Procédé de M. Zinin* (1842). — On opère de la manière suivante : une solution alcoolique de nitrobenzine, après avoir été saturée d'ammoniaque ga-

(1) D'après les expériences faites par M. F. Beilstein, dans le laboratoire de M. Wœhler, l'hydrocarbure nouveau de M. Béchamp, ne serait que du *xylène* pur.

Quant à la portion distillant entre 126 et 130°, et que M. Béchamp regarde comme du xylène, ce n'est qu'un mélange, qui, par suite de distillations fractionnées, peut facilement être décomposé en toluène bouillant à 111°, et en xylène, bouillant à 139 degrés. (*Académie des Sciences, séance du* 1er *août* 1864.)

zeuse, est traitée par un courant d'hydrogène sulfuré. La liqueur prend une couleur foncée, d'un vert sale, et laisse déposer un peu de soufre; on l'abandonne alors pendant 24 heures. Il se dépose des cristaux de soufre; l'odeur de l'hydrogène sulfuré ou plutôt de l'hydrosulfate d'ammoniaque disparaît presque entièrement et est remplacée par une forte odeur ammoniacale. Si l'on distille maintenant pour recueillir l'alcool, il se dépose une grande quantité de soufre, et il devient impossible de continuer la distillation, à cause des soubresauts violents que provoque le dépôt de soufre, qu'on enlève après refroidissement du liquide; en distillant de nouveau la liqueur, il se dépose une nouvelle quantité de soufre, qu'on enlève à mesure qu'il se produit.

On continue ainsi jusqu'à ce que la liqueur (qu'on sature au besoin de nouveau par l'hydrogène sulfuré) laisse déposer une matière huileuse, jaune, lourde, d'une odeur qui rappelle celle de la benzine. On la sépare du liquide surnageant et on la distille à part. On obtient ainsi de l'aniline presque pure. Il arrive souvent que ce liquide, après le dépôt de soufre, lorsqu'on le refroidit à zéro degré, se prend au bout d'un certain temps en une masse composée de fines aiguilles jaunes, très-solubles dans l'alcool et l'eau, et d'une saveur âcre. Si l'on abandonne le tout pendant plusieurs jours, et si l'on fait ensuite bouillir, il se dépose de nouveau du soufre, et de l'aniline prend naissance.

Au lieu de prendre une solution alcoolique de nitrobenzine et de la traiter successivement par l'ammoniaque et par l'hydrogène sulfuré, on peut aussi préparer d'avance la solution alcoolique renfermant l'hydrosulfate. A cet effet, on sature de l'alcool successivement par l'ammoniaque et l'hydrogène sulfuré, et c'est dans la solution ainsi préparée qu'on verse la nitrobenzine, dont une partie se dissout immédiatement; la partie non dissoute et qui se dépose sous forme d'huile, disparaît peu à peu en se dissolvant dans le cours de l'opération.

Il est souvent plus avantageux, au lieu d'attendre que l'aniline se sépare sous forme huileuse dans la cornue et

qu'on la sépare pour la distiller à part, de traiter la matière dans la cornue par de l'acide chlorhydrique, de manière à obtenir une réaction légèrement acide. On transforme ainsi l'aniline libre et l'ammoniaque encore restant dans la cornue, en chlorhydrates d'aniline et d'ammoniaque, beaucoup moins volatils que l'aniline libre; on distille pour chasser tout l'alcool; on ajoute de la potasse ou de la soude caustique en excès, qui met l'aniline en liberté, et on distille pour recueillir cette dernière. Il est nécessaire de pousser la distillation assez loin pour que le résidu de la cornue soit presque amené à siccité.

2° *Améliorations du procédé de M. Zinin, proposées par M.* E. Kopp. — Le procédé de M. Zinin, très-simple en théorie, présente, dans la pratique, un certain nombre d'inconvénients que les précautions suivantes, conseillées par M. E. Kopp, diminueraient beaucoup :

Pour éviter les dangers des soubresauts, il faudrait se servir d'une chaudière en cuivre, étamée ou plombée, pouvant être chauffée à la vapeur et en opérant sous une légère pression. La réduction de la nitrobenzine se ferait facilement; mais on serait peut-être obligé de saturer une seconde fois la liqueur d'hydrogène sulfuré pour obtenir la réduction complète de toute la nitrobenzine. Il faudrait, dans tous les cas, s'assurer, en ouvrant le robinet permettant aux vapeurs d'alcool et d'ammoniaque de se rendre dans le serpentin condensateur, que le produit condensé renferme encore de l'hydrosulfate d'ammoniaque et qu'il noircit franchement un papier imprégné d'acétate de plomb.

La digestion réductrice pourrait avoir lieu à 100°. La distillation devrait être conduite à une température de 90° au commencement, qui seulement plus tard serait élevée à 100° et même 110°. En observant cette précaution et en outre en surmontant la chaudière en cuivre d'un appareil semblable à celui dont nous avons parlé en traitant de la purification de la benzine, on serait certain de ne chasser de la chaudière que l'ammoniaque, l'hydrosulfate d'ammoniaque et l'alcool.

L'aniline formant le résidu serait, après refroidissement, extraite de la chaudière et distillée dans un appareil distillatoire plus petit.

L'alcool ammoniacal condensé dans le serpentin réfrigérant, maintenu aussi froid que possible, après avoir été de nouveau saturé d'hydrogène sulfuré, servirait à la réduction d'une nouvelle quantité de nitrobenzine.

RÉDUCTION DE LA NITROBENZINE PAR L'HYDROGÈNE NAISSANT.

Dans cette voie, un assez grand nombre de procédés ont été proposés et sont encore appliqués pour opérer la réduction de la nitrobenzine et de ses homologues.

3° *Procédé de M. Hofmann.* — M. Hofmann a fait voir, le premier, qu'une solution alcoolique de nitrobenzine, additionnée d'acide chlorhydrique ou sulfurique, mise en contact avec du zinc ou du fer, se transforme en aniline. L'intervention de l'alcool n'est pas indispensable pour réduire la nitrobenzine par l'hydrogène naissant.

Pour préparer l'aniline par ce procédé, on introduit dans un vase de la nitrobenzine et du zinc, et l'on y ajoute graduellement de l'acide sulfurique étendu, ou même encore (à cause de la grande solubilité du chlorure de zinc dans l'eau) de l'acide chlorhydrique, de manière à entretenir un léger dégagement d'hydrogène. Peu à peu la nitrobenzine disparaît et se transforme en aniline, qui reste en dissolution à l'état de sulfate ou de chlorhydrate. Pour l'isoler, on décante la solution aqueuse qui renferme les sels de zinc et d'aniline, on ajoute de la soude caustique en excès et l'on distille ; l'aniline se dégage avec la vapeur d'eau.

4° *Même procédé, perfectionné par M. E. Kopp* (1) (1860). — « La préparation de l'aniline par le zinc et l'acide chlorhydrique, ou le fer et ce même acide, paraît marcher d'autant mieux qu'on opère sur de plus grandes quantités.

(1) E. Kopp, réponse à la réclamation de M. Béckamp. — *Moniteur scientifique*, 1er octobre 1860.

« On met toute la nitrobenzine et tout le zinc ensemble dans une vaste chaudière ; on y fait ensuite couler graduellement de l'acide chlorhydrique du commerce un peu étendu d'eau, de manière à obtenir un dégagement modéré d'hydrogène et à éviter une trop forte élévation de température. On agite en même temps le tout, de manière à bien mêler les matières ; cette agitation peut parfaitement être réalisée mécaniquement. La réduction de la nitrobenzine s'opère rapidement, et l'aniline formée peut être séparée avec la plus grande facilité, du chlorure de zinc.

« La distillation n'offre aucune difficulté, car le chlorure de zinc est peu volatil, et une addition de chaux donne naissance à du chlorure de calcium et de l'oxyde de zinc, tous les deux non volatils, non altérables, et incapables de fournir des produits gazeux et empyreumatiques (comme par l'emploi de l'acide acétique).

« L'aniline est séparée facilement de la nitrobenzine non attaquée ; c'est donc là un procédé très-pratique et éminemment industriel. Il l'est d'autant plus que l'acide chlorhydrique est bien moins cher que l'acide acétique. »

5° *Procédé de M.* Béchamp (1859). — M. Béchamp a recommandé le premier l'emploi du fer et de l'acide acétique pour produire l'hydrogène naissant destiné à réduire la nitrobenzine.

« Il introduit dans une cornue 1 partie de nitrobenzine, 1 1/2 partie de limaille de fer ou de fonte et 1 partie d'acide acétique concentré ; la réaction continue même sans le secours de la chaleur extérieure, la masse s'échauffe, des vapeurs se dégagent et se condensent dans un récipient qui doit être bien refroidi. Elles consistent en aniline, acétate d'aniline, acétone, et un peu de nitrobenzine non altérée, ainsi que de la toluidine et d'autres alcalis à points d'ébullition plus élevés que l'aniline. On laisse refroidir et on verse de nouveau le produit distillé dans la cornue ; on chauffe et on distille une seconde fois à siccité. On sépare l'aniline de la liqueur condensée dans le récipient, en y dissolvant de la potasse

caustique fondue. L'aniline se sépare alors sous forme de couche huileuse, qu'on décante et qu'on distille. »

M. Béchamp représente la réaction par la formule suivante :

$$\underbrace{C^{12}H^{5}AzO^{4}}_{\text{Nitrobenzine.}}+4Fe+4HO=2Fe^{2}O^{3}+\underbrace{C^{12}H^{7}Az}_{\text{Aniline.}}$$

M. Noble a démontré que la réaction n'est pas aussi simple, ainsi que nous le verrons tout à l'heure.

Primitivement, on procédait en grand en mélangeant l'acide acétique et la nitrobenzine dans un vase en fonte, puis on ajoutait peu de la limaille de fonte en évitant une trop forte élévation de température. Le mélange après réaction se prenait en une masse pâteuse ou solide, formée d'acétate d'aniline et de fer. Il était distillé seul ou après addition de chaux dans des cylindres en fonte semblables à ceux qui servent à la préparation du gaz d'éclairage, mais de moitié moins grands. On portait peu à peu la température au rouge. — Le liquide distillé était rectifié, l'acétone passait en premier, et l'on recueillait comme aniline le liquide qui distillait en 175, 200 et 230°. C'est un liquide brun, un peu plus lourd que l'eau, renfermant de la toluidine.

6° *Procédé de M.* Béchamp *modifié par M.* Drion. — Une modification du procédé de M. Béchamp est celle qui a été faite par M. Drion, dans le laboratoire de Gerhardt. Cet illustre savant s'exprime ainsi dans son *Traité de chimie organique*, t. 3, p. 982 :

« Voici la marche qui a été suivie avec succès dans mon laboratoire par M. Drion, d'après les indications de M. Béchamp. On introduit dans une cornue, d'un demi-litre environ de capacité, 50 grammes de nitrobenzine du commerce, un égal volume d'acide acétique faible et 100 grammes de limaille de fer. Au bout de quelques minutes, une vive effervescence se produit et une condensation assez abondante se fait dans le récipient, qu'il est bon de maintenir refroidi. Lorsque l'effervescence est calmée, on verse de nouveau dans la cornue les matières premières

qui ont passé dans le récipient, et on distille jusqu'à siccité. Le récipient contient un mélange d'eau et d'aniline; les deux liquides ayant à peu près la même densité, se superposent difficilement; mais l'addition de quelques gouttes d'éther, qui se dissolvent dans l'aniline, ramène celle-ci à la surface; on la décante et on la laisse séjourner sur du chlorure de calcium, pendant quelque temps. Une seule rectification suffit pour l'obtenir parfaitement pure.

« Les résidus, dans la cornue, contiennent encore de l'aniline en grande quantité, sans doute à l'état d'acétate. Pour retirer cette aniline, on lave la cornue à l'eau acidulée, puis on évapore à sec la liqueur filtrée ; enfin, on décompose le résidu par la chaux, dans une cornue de grès. On peut rectifier l'aniline ainsi obtenue avec celle qui provient de la première opération.

« Il est à remarquer que la préparation de l'aniline réussit infiniment mieux sur de petites quantités de nitrobenzine que si l'on en décompose à la fois des masses considérables. » (M. E. Kopp est d'avis contraire, — voir p. 306.)

Observations de M. Noble, sur les procédés ci-dessus.

M. Noble (1) a fait la remarque que, dans la réduction de la nitrobenzine par l'acide acétique et le fer, il ne se formait pas seulement de l'aniline, mais aussi de l'*azobenzide*, corps dont il est parlé livre 4, chapitre II, p. 229.

Il s'en forme d'autant plus, qu'on a employé un plus grand excès de limaille de fer. En opérant, par exemple, avec les proportions suivantes, en poids :

1 p. de nitrobenzine, 1 p. d'acide acétique, 3 p. de limaille de fer,

on obtient par la distillation d'abord de l'aniline, mélangée avec un peu de nitrobenzine ; mais les dernières portions, formant environ le 1/3 de tout le produit, constituent un liquide rouge foncé qui se concrète souvent en masses cristallines et qui se compose en presque totalité d'azobenzide.

(1) Noble, *Liebig. Ann. der chem. und pharm.* T. XCVIII, p. 254.

Ce fait est confirmé par la citation suivante extraite du *Handworterbuch der Chemie von Liebig, Poggendorf-fund Woehler*, Ier vol. de la nouvelle édition, page 1012 ;

« ...... De plus, il paraît important de ne pas employer plus de fer que n'en indique l'auteur (M. Béchamp) ; car, si, d'après MM. Hofmann et Noble, on emploie environ le double de fer, on obtient une quantité notable d'azobenzide, lequel, surtout vers la fin de la distillation, remplit les tubes condenseurs d'une masse cristalline d'un beau rouge jaunâtre (l'azobenzide).

M. Kestner (1) a fait aussi remarquer que si le fer et l'acide acétique sont employés en excès, la réaction va trop loin, il se reforme de la benzine avec élimination d'ammoniaque.

7° *Deuxième procédé de M.* Béchamp (1854). — *Réduction de la nitrobenzine par l'acétate ferreux* (2). — On introduit dans une cornue 1 p. de nitrobenzine et une solution aqueuse d'acétate ferreux, renfermant 3 p. de fer; on chauffe au bain-marie pendant plusieurs heures, puis on filtre le contenu de la cornue, après l'avoir délayé avec de l'eau, s'il était devenu trop pâteux. On lave le résidu sur le filtre avec de l'eau bouillante (il consiste principalement en hydrate de peroxyde de fer), et on distille toutes les liqueurs filtrées réunies. Le liquide condensé est formé d'eau, d'acide acétique et d'acétate d'aniline. On y ajoute de l'acide sulfurique concentré (4/10 en poids de la nitrobenzine), qui forme du sulfate d'aniline, et on distille pour recueillir l'acide acétique, ou bien l'on évapore presque jusqu'à siccité dans une capsule et au bain-marie. On peut purifier le sulfate d'aniline par cristallisation dans l'alcool, ou bien l'on ajoute de la potasse caustique, qui met l'aniline en liberté, et l'on distille enfin cette dernière, soit seule, soit en présence de la potasse caustique. Ce procédé a été reconnu peu avantageux, et est généralement abandonné. — (E. Kopp.)

(1) Kestner, *Compt.-rend. de l'Acad. des Sciences*. T. LV, p. 781 et 901.

(2) Béchamp, *Ann. de chim. et de phys.* 3e série, t. XLII, p. 186.

8° *Procédé de M. Roussin.* — Ce chimiste a proposé pour l'obtention de l'alinine, l'action réductrice de l'étain et de l'acide chlorhydrique, mais cette méthode très-convenable pour la préparation de la naphtylamine, donne lieu à une réaction trop énergique avec la nitrobenzine. Nous examinerons cette méthode de M. Roussin, dans le Livre neuvième réservé à la Naphtaline et ses dérivés colorés.

9° RÉDUCTION DE LA NITROBENZINE PAR LE GLUCOSE ET LA SOUDE.

Procédé de M. H. VOHL (1).

« ..... Depuis longtemps que je m'occupe de la préparation des couleurs de l'aniline, j'ai donc cherché, dit M. H. Vohl, à obtenir cette base d'une manière à la fois plus économique et plus facile, et réussi à trouver une méthode qui permet de préparer l'aniline en grand et avec facilité. Ma méthode consiste à opérer la réduction de l'aniline au sein du nitrobenzole par une solution alcaline de sucre de raisin. On sait, en effet, qu'une solution alcaline de sucre de raisin possède un très-grand pouvoir de réduction, et il me suffira de rappeler la réduction de l'oxyde de cuivre, à l'état de protoxyde.

« On introduit dans un vase distillatoire une lessive concentrée de potasse et de soude, du sucre de raisin, et du nitrobenzole. Au bout de quelque temps la masse s'échauffe beaucoup et il s'élève aussitôt des vapeurs d'aniline et de nitrobenzole. On injecte, dès que la température n'augmente plus, de la vapeur d'eau dans l'appareil, et toute l'aniline passe à l'état incolore avec cette vapeur. On réintègre le produit distillé dans la cornue (pour transformer en aniline les dernières portions de nitrobenzole qui ont échappé à la réduction) et on distille de nouveau, au moyen de la vapeur. Comme l'eau contient en dissolution une proportion notable d'aniline, il faut, pour éviter tout perte, ajouter à l'eau du sel

(1) *Dingler's Polytechnisches Journal*, T. CLXVII, p. 437, et le *Technologiste*, juin 1863.

marin ou du sel de Glauber, qui séparent immédiatement l'aniline. L'assertion de M. Krieg, qu'on a besoin de vapeur surchauffée dans la distillation de l'aniline, est erronée et sans fondement; un courant de vapeur, de 1 1/2 atmosphère, suffit pour chasser jusqu'au dernier atome d'aniline.

« J'ai aussi employé le sucre de canne à la réduction de l'aniline, mais avec moins de succès.

« Je ferai connaître par la suite l'appareil qui convient le mieux à cette opération. »

10° *Procédé de M.* Al. Kremer (1), *de Stettin, par le zinc divisé et l'eau.*

« Le nitrobenzole, quand on le chauffe avec l'eau et la tuthie, et hors de la présence d'un acide ou d'un alcali, se transforme en aniline. La marche de cette opération devient évidente, au moyen de l'équation suivante :

$$C^{12}H^5AzO^4 + 6Zn + 2HO = 6ZnO + C^{12}H^7Az.$$

« La tuthie est le produit qui se dépose le premier dans la fabrication du zinc et qui renferme de 80 à 95 0/0 de zinc dans un état extrême de division, et où le surplus est principalement de l'oxyde de zinc.

« L'appareil dans lequel s'exécute l'opération consiste en une cornue qui est pourvue d'un réfrigérant supérieur et d'un réfrigérant inférieur. Sur le tube qui met la cornue en communication avec le réfrigérant supérieur, est adaptée une petite éprouvette qu'on peut fermer avec un robinet et qui permet d'examiner, de temps en temps, le produit qui, du réfrigérant supérieur, retombe dans la cornue.

« On introduit d'abord dans la capacité distillatoire de 2 à 2 1/2 parties de tuthie (suivant sa richesse en zinc non oxydé), puis 5 parties d'eau, et enfin 1 partie de nitrobenzole, et on chauffe doucement. Au bout de peu de temps, il se manifeste une vive effervescence, qui toute-

(1) *Dingler's Polytechnisches Journal.* T. CLXIX, p. 377, et *Technologiste*, novembre 1863.

fois s'apaise bientôt, et avec la quantité d'eau prescrite ci-dessus, et un feu qui ne soit pas trop violent, on n'a pas à craindre de déversement. En cet état, on élève peu à peu la température, de manière que la masse soit maintenue dans une forte ébullition. Avec la vapeur d'eau, on voit alors passer dans le réfrigérant des vapeurs d'aniline, et du nitrobenzole, qui n'est pas encore décomposé. De temps à autre, on recueille, au moyen de l'éprouvette, une petite quantité des produits qui s'écoulent du réfrigérant, et on agite la matière huileuse qu'on obtient, avec l'acide chlorhydrique étendu.

« Quand cette matière s'y dissout complétement, la transformation est opérée. On enlève la communication de la cornue avec le réfrigérant supérieur, on amène le produit de la distillation dans celui inférieur, et on distille tant qu'il passe encore d'abondantes vapeurs d'eau. Avec ces vapeurs, et quand on a employé la quantité d'eau indiquée, on distille également l'aniline; enfin, l'eau qui passe la dernière n'est plus mélangée qu'à une faible proportion de ce corps. Si on chauffait plus fortement la masse qui est presque sèche, on n'obtiendrait plus d'aniline, mais seulement de petites quantités d'un corps rouge, cristallin, à savoir de l'azobenzole $C^{12}H^{5}Az$.

« Les avantages de ce procédé sur celui actuellement en usage, et dû à M. Béchamp, sont les suivants :

« 1° Il donne un produit bien plus considérable. Avec 100 parties de nitrobenzole, tel qu'on l'emploie dans une fabrique anglaise à la préparation de l'aniline, j'ai obtenu dans divers essais de 63 à 65 d'aniline, sans compter celle dissoute dans l'eau qui a distillé. Cette eau peut servir à la préparation d'un violet d'aniline ;

« 2° Il fournit, sans autre rectification, un produit si pur, qu'on n'en rencontre pas actuellement un pareil dans le commerce.

« Les frais de ce procédé ne sont pas élevés, attendu que la tuthie, ainsi que je m'en suis assuré près d'une usine à zinc, peut être livrée à un prix plus modéré encore que le zinc brut, et d'ailleurs le résidu dans la cornue, qui est presque du zinc pur, peut être très-bien

évalué à un prix plus élevé que tout autre minerai grillé de ce métal.

« Au lieu de tuthie, on peut employer le fer pulvérulent obtenu par la réduction de son oxyde à basse température, mais alors la réduction du nitrobenzole exige bien plus de temps qu'avec la tuthie. »

11° *Procédé de M.* R. Brimmeyr (1), *par le fer divisé et l'eau aiguisée d'acide chlorhydrique.*

« La réaction entre la poussière de zinc et la nitrobenzine (*voir le procédé de M. Kremer*), m'a suggéré l'idée de l'essayer aussi avec le fer, et j'ai réussi, dit M. R. Brimmeyr, à opérer la réduction de cette nitrobenzine sans l'emploi coûteux de l'acide acétique. Le fer réduit par l'hydrogène, doit, suivant M. Kremer, réagir, il est vrai, avec plus de lenteur, mais tout aussi efficacement que le zinc en poudre; toutefois, il est assez difficile à produire dans la pratique, et, par conséquent, dispendieux. — On peut tirer un meilleur parti d'une poudre grossière de fer ou même de fonte, qu'on peut se procurer à un prix beaucoup moins élevé. J'ai réussi à obtenir une réduction complète et fort bonne avec de la poudre de fer passée à travers un tamis, à mailles de 9/10 de millimètre, et quand on songe qu'en supprimant le vinaigre on épargne au moins 10 0/0 sur les frais de fabrication de l'aniline, on comprend combien ce procédé peut avoir de l'intérêt dans l'exploitation industrielle.

Des expériences de laboratoire faites tant sur de petites quantités que sur une grande échelle, où on a traité jusqu'à 20 kilog. de nitrobenzine, m'ont constamment livré un produit parfaitement pur et qui n'a pas eu besoin de rectification. Les deux expériences suivantes contribueront à mieux faire comprendre le procédé et à éclairer sur sa valeur pratique.

Dans la première de ces expériences, j'ai obtenu, avec 10 kilog. de nitrobenzine et 7 kil.5 de poudre de fer, après

(1) *Dingler's Polytechnisches Journal*. T. CLXXIII ? et *Technologiste* de juin 1866.

que ces deux matières eurent resté deux jours en contact avec de l'eau aiguisée d'acide (2 à 2 1/2 d'acide chlorhydrique pour 100 de nitrobenzine), 5 kil.98 d'aniline qu'on a pu séparer aisément de l'eau par un peu de sel marin.

Voici les résultats d'une distillation fractionnée :

Aniline recueillie	jusqu'à 185° C.	5 0/0
——	de 185 à 190° C.	49.6
——	de 190 à 195° C.	26.4
——	de 195 à 200° C.	9.6
——	de 200 à 210° C.	4.8
	Résidu.	4.8

Combustible (houille), 50 kilog.

Dans une autre expérience, 20 kilog. de nitrobenzine (la même que précédemment) et 30 kilog. de fer en poudre ont été abandonnés à la digestion, après addition d'eau aiguisée, dans une même cornue, pendant trois jours. Par la distillation avec 80 kilog. de combustible (houille), on a obtenu 12 kilog. d'aniline, dont l'ensemble est composé ainsi qu'il suit :

Eau.		3 0/0
Aniline recueillie	à 182° C.	5
—	de 182° à 185° C. . . .	9
—	de 185° à 190° C. . . .	57
—	de 190° à 195° C. . . .	18
—	de 195° à 200° C. . . .	8

« On voit donc que le procédé, sous le rapport du rendement, donne des résultats très-satisfaisants, puisqu'il est très-rare, dans l'industrie, de recueillir en aniline 60 0/0 de la nitrobenzine employée. Sous le rapport de la qualité, on a trouvé cette aniline aussi bonne que celle préparée par le procédé ordinaire de M. Béchamp, ainsi, du reste, que l'a démontré, par voie colorimétrique, la fonte du fuchsine qu'on en a préparée. »

PRÉPARATION DE L'ANILINE COMMERCIALE LA PLUS GÉNÉRALEMENT SUIVIE AUJOURD'HUI.

D'après une communication verbale, faite par MM. Depouilly frères à M. P. Schützenberger, et insérée dans le *Traité des matières colorantes* (1) que ce dernier vient de publier, la préparation de l'aniline, au moyen de la nitrobenzine, se fait d'une manière beaucoup plus pratique qu'autrefois, avec un meilleur rendement, tout en donnant un produit plus convenable pour la fabrication des couleurs.

« L'opération a lieu dans un cylindre vertical en fonte, muni à la partie supérieure d'un orifice pour l'introduction des matières solides et d'un tuyau latéral pour la distillation des produits volatils. Suivant l'axe de ce cylindre, passe un arbre creux descendant presque jusqu'au fond ; il est percé de trous vers la partie inférieure et porte des bras ; la partie saillante en dehors de cet arbre est munie d'un engrenage, de sorte qu'il sert à la fois de tube d'introduction pour la nitrobenzine et la vapeur d'eau et d'agitateur.

Nitrobenzine.	100 parties.
Fer en limaille ou en copeaux.	150 à 200
Acide acétique.	5 à 10

Au début, on met dans le vase à réaction tout le fer et l'acide acétique et un poids de nitrobenzine égal à deux fois celui de l'acide acétique. Une réaction assez violente se produit sans qu'on soit obligé de chauffer. Lorsqu'elle est calmée, on fait couler, d'une manière continue, de la nitrobenzine sous forme d'un mince filet et on chauffe à la vapeur en agitant.

La vapeur amène l'eau et la chaleur nécessaire à la réaction. Après qu'on a ajouté les 100 parties de nitrobenzine, on peut continuer de deux manières.

Dans la méthode anglaise pure, on continue à chauffer à la vapeur pour distiller l'aniline, mais la séparation

(1) *Traité des Matières colorantes* de M. P. Schützenberger, Paris, Victor Masson. T. I, p. 431.

n'est pas assez complète. Il vaut mieux vider le contenu des cylindres, le mettre dans des cornues de fonte et achever l'opération comme il a été dit plus haut. (Voir procédé Béchamp. — N° 5, page 307.)

Ce procédé diffère essentiellement de l'ancien, par la petite quantité d'acide acétique qu'il emploie. On peut admettre que, dans ces conditions, l'acide acétique fonctionne d'une manière continue, comme l'acide azotique dans la fabrication industrielle de l'acide sulfurique des chambres de plomb; et théoriquement, avec la même quantité d'acide acétique, on peut obtenir indéfiniment de l'aniline. En effet :

L'acide acétique et le fer donnent de l'hydrogène naissant, qui réduit la nitrobenzine. L'acétate ferreux réagit, à son tour, en fournissant de l'hydrogène (aux dépens de l'eau) et se convertit en acétate ferrique. L'aniline formée précipite le peroxyde de fer, et l'acide acétique, redevenu libre ou même combiné à l'aniline, recommence son action. Ainsi, le fer se peroxyde aux dépens de la molécule hypoazotique et de l'eau, celle-ci fournit de l'hydrogène. D'après MM. Depouilly frères, la pratique indique comme fournissant les meilleurs résultats (1), et comme beauté et comme qualité, tant pour le violet que pour le rouge, un mélange de 70 0/0 de toluidine et de 30 0/0 d'aniline ; c'est-à-dire deux équivalents de l'une et un équivalent de l'autre.

Ces proportions sont parfaitement d'accord avec la formule donnée par M. Hofmann à la rosaniline.

PRÉPARATION DE L'ANILINE AU MOYEN D'ADDITION DE MATIÈRES ANIMALES.

(Brevet d'invention du 10 avril 1862, n° 53626).

Procédé de M. FALSAN.

Si on prend de la benzine rectifiée, coulant entre 80 et 130 degrés, qu'on en remplisse aux deux tiers un ballon, et qu'on y ajoute un tiers en poids de guano ou au-

(1) Depouilly, *Bulletin de la Société industrielle de Mulhouse.* T. XXXV, page 217.

tres matières analogues, on obtiendra par la distillation de la benzole, qui, traitée par les procédés ordinaires, donne de l'aniline plus riche en rendement et en couleur que les benzolites ordinaires. Par suite de ce principe, en distillant les goudrons mélangés à des matières animalisées, on obtient de l'aniline plus riche en couleur que l'aniline préparée par les procédés ordinaires.

Ainsi, par exemple, en traitant la benzine, coulant audessus de 110 degrés, on obtient zéro aniline, et la même benzine, préalablement mélangée à des matières animalisées, donne une aniline très-riche.

Cette singulière méthode de préparation de l'aniline corrobore parfaitement ce que nous avons avancé dans les livres et chapitres précédents, à savoir qu'il serait très-heureux de voir les chimistes industriels s'occuper des produits provenant de la distillation sèche des matières animales.

RÉSUMÉ DU TRAVAIL DE M. HOFMANN, SUR LES QUEUES D'ANILINE (1).

Les résidus qui, dans la distillation de l'aniline brute, passent au-dessus de 200°, et que l'on nomme *queues d'aniline*, ont été examinés avec soin par M. Hofmann. Ce savant chimiste y a découvert de nouveaux alcalis.

Lorsqu'on distille les queues d'aniline, principalement composées d'*acétotoluidine*, la température s'élève progressivement depuis 182° jusqu'au rouge. — Les premiers produits contiennent encore beaucoup d'aniline et de toluidine; on y trouve aussi probablement :

L'azobenzide $C^{12} H^{10} Az^2$
La diphénine $C^6 H^6 Az^2$
La phénylène diamine $C^7 H^{10} Az^2$
La toluylène diamine $C^6 H^8 Az^2$
La cumylène diamine $C^9 H^{14} Az^2$
La xylidine
La cumidine.

(1) Hofmann, *Comptes-Rendus de l'Académie des Sciences*. T. LV, p. 781 et 901.

Enfin, dans les dernières parties, M. Hofmann a signalé l'existence de la *paraniline* $C^{12} H^{14} Az^2$, polymère de l'aniline, et celle d'une nouvelle base, la *xénylamine*, dont l'origine est inconnue.

Passons maintenant aux méthodes proposées pour préparer industriellement la toluidine pure.

Préparation de la Toluidine.

Procédé de MM. Muspratt et Hofmann (1) (1845).

On dissout le nitrotoluène dans de l'alcool saturé d'ammoniaque, et l'on y fait passer un courant d'hydrogène sulfuré. Au bout de quelque temps, il se dépose des cristaux de soufre; après quelques jours, le liquide perd complétement l'odeur de l'hydrogène sulfuré. On sature de nouveau et l'on continue cette opération jusqu'à ce que l'hydrogène sulfuré ne disparaisse plus. On peut aussi, pour aller plus vite, porter à l'ébullition, dans une cornue, le liquide saturé par l'hydrogène sulfuré, de manière à favoriser la séparation du soufre. Quand le soufre s'est déposé, on remet le produit distillé dans la cornue, on sature de nouveau par l'hydrogène sulfuré, et l'on répète ces opérations cinq ou six fois. La décomposition du nitrotoluène par le sulfhydrate d'ammoniaque ne s'accomplit qu'avec difficulté; il en reste toujours une petite quantité sans altération, même après un contact prolongé avec l'hydrogène sulfuré. On s'en assure en traitant le produit par un excès d'eau et d'acide chlorhydrique, séparant le soufre par le filtre et agitant avec de l'éther. Celui-ci s'empare de la partie non altérée.

Si l'on évapore au tiers le liquide chlorhydrique ainsi séparé du nitrotoluène non décomposé, et qu'on le soumette ensuite à la distillation avec de l'hydrate de potasse, il passe, avec les vapeurs d'eau et d'ammoniaque, une huile incolore ou légèrement jaunâtre qui se précipite au fond du récipient, et se prend, au bout de quel-

(1) *Loc. cit.*, voir Gerhardt. T. 3, p. 571.

que temps, en une masse cristalline. Ce corps est la toluidine. On sature tout le produit distillé par de l'acide oxalique, et, après avoir évaporé le sel au bain-marie, on le traite par l'alcool absolu et bouillant; celui-ci ne dissout que l'oxalate de toluidine, et laisse à l'état insoluble l'oxalate d'ammoniaque. Par le refroidissement de la solution alcoolique, la presque totalité de l'oxalate de toluine se sépare en belles aiguilles incolores. Après les avoir lavées, on les dissout dans l'eau bouillante et l'on décompose la solution par une lessive de potasse concentrée. La toluidine se sépare immédiatement en gouttelettes huileuses, incolores, qui se rassemblent à la surface et se prennent, par le refroidissement, en masse radiée.

Procédé de M. Chautard (1) — *par l'essence de térébenthine.*

« Pour préparer la toluidine au moyen de l'essence de térébenthine, on opère de la manière suivante : on traite cette essence par l'acide nitrique jusqu'à ce qu'elle soit résinifiée; on verse peu à peu de la potasse sur la résine, et, quand la réaction s'est apaisée, on distille le mélange dans une cornue spacieuse tant qu'il passe des vapeurs alcalines. On traite le produit distillé par un léger excès d'acide chlorhydrique, on évapore au bain-marie, et l'on reprend le résidu par de l'alcool concentré. Celui-ci extrait le chlorhydrate de toluidine, et laisse le sel ammoniacal en grande partie à l'état insoluble.

Procédé de M. H. Muller (2) (1864).

« Je me suis occupé pendant longtemps, dit M. H. Muller, des homologues du benzole qu'on extrait du goudron de houille, et j'ai préparé plusieurs fois du toluole pur; mais, d'après mes expériences, le point d'ébullition de ce corps est placé entre 110° et 113°, et par con-

(1) *Loc. cit.*, voir Gerhardt. T. 3, p. 572.

(2) *Dingler's Polytechnisches Journal.* T. CLXX? et *Technologiste*, août 1864.

séquent, se rapproche beaucoup des anciennes déterminations de Cannizaro (109°), de Noad, Ritterhausen, Wilson (110°) et de Gerhardt (114°).

« Le toluole bouillant de 111 à 113° fournit de la toluidine à l'état d'une masse solide et bien cristallisée, mais pour préparer de grandes quantités de toluidine, il n'est pas nécessaire d'employer du toluole de point d'ébullition constant, dont la préparation présente de graves difficultés toutes les fois qu'il s'agit de grandes quantités. Il suffit parfaitement de se servir du toluole qui distille en abondance entre 108 et 114°.

« Dans la transformation du toluole en nitrotoluole, on a besoin de prendre quelques précautions, parce que le toluole a une extrême tendance à former du binitrotoluole. Ce qu'il a de mieux à faire, c'est de se servir de l'acide sulfonitrique et de ne faire arriver cet acide, comme dans la préparation du nitrobenzole, qu'avec lenteur sur le toluole. La réduction du nitrotoluole par le fer et l'acide acétique marche aussi aisément que celle du nitrobenzole, et on obtient la toluidine sous la forme d'une masse cristalline qui n'a plus besoin que d'être purifiée ainsi qu'il suit :

« Je me sers pour cet objet de la portion la plus volatile (qui bout de 80 à 100°) de l'hydrocarbure du naphte birman ou du pétrole d'Amérique qui consiste principalement en heptylehydrure ($C^7 H^{16}$), il suffit tout simplement de verser cet hydrocarbure sur la toluidine brute pour la débarrasser de toute base liquide qui peut encore y adhérer.

« En dissolvant et en faisant cristalliser à plusieurs reprises dans ce liquide, on obtient la toluidine en beaux cristaux parfaitement incolores et qui, même après avoir été conservés pendant longtemps, ne brunissent pas.

« On parvient ainsi sans difficulté à préparer de grosses parties de toluidine pure. Les hydrocarbures du pétrole, dont il a été question, possèdent en commun avec d'autres corps analogues un pouvoir dissolvant remarquablement faible, et en particulier les corps résineux y sont peu et même pas du tout solubles.

« Dans le cas qui vient d'être exposé, on met à profit la différence assez notable de solubilité de la toluidine et des autres bases semblables dans ces hydrocarbures. »

Procédé de M. R. Brimmeyr (1).

« Les diverses méthodes de préparation de la toluidine ont pour point de départ et pour matière le toluol obtenu aisément de la benzine lourde par une distillation fractionnée entre 110 et 115° (H. Muller), soit le produit qui se prend aisément en masse dans la fabrication de l'aniline vers la fin de la distillation, et qui consiste en grande partie en *acétotoluidine* (E. Sell, A. Riche et P. Bérard). Mais si on veut préparer la toluidine avec l'aniline du commerce, le procédé est un peu plus compliqué et ne se borne pas à la purification d'un produit brut cristallisé, mais exige une certaine pratique dans l'emploi de l'acide oxalique par la méthode décrite par Gerhardt.

« Voici un tour de main proposé par M. R. Brimmeyr, qui donne des résultats certains tant que la matière employée ne renferme pas moins de 10 pour 100 de toluidine.

« La portion recueillie par une distillation deux fois fractionnée entre 195° et 205° C., est traitée par 1/2 partie d'acide oxalique et 4 p. d'eau, chauffée jusqu'au bouillon et l'entière dissolution de l'aniline qui surnage. Dès que la liqueur paraît claire, on la laisse refroidir, toujours en l'agitant, jusqu'à 60°, on décante rapidement la liqueur qui surnage le dépôt qui s'est formé au fond du vase, qui est de l'oxalate d'aniline et on presse vivement. Le tourteau est dissous en le faisant bouillir dans une eau ammoniacale à laquelle on ajoute assez d'alcool pour en former une solution claire. Par le refroidissement, il se sépare de la toluidine en grosses paillettes incolores; les eaux-mères qui renferment à peine des traces de toluidine peuvent être employées à décomposer de nou-

(1) *Dingler's Polytechnisches Journal.* T. CLXXII? et *Technologiste*, novembre 1865.

velles quantités d'oxalate. La sûreté du procédé et l'économie de temps compensent et au-delà la perte légère de toluidine par évaporation avec la vapeur d'eau. »

NOUVEAU MOYEN DE RÉDUIRE LA NITROBENZINE ET SES HOMOLOGUES EN ANILINE, TOLUIDINE, ETC.

Procédé de MM. Coblentz *frères* (1).

L'action éminemment réductive du fer divisé et de l'acide acétique sur les corps nitrés a été jusqu'ici la seule, ou à peu près, mise en pratique par l'industrie pour l'obtention de l'aniline et des homologues de cette base. — Mais si le fer est bon marché, l'acide acétique a encore une valeur commerciale assez élevée pour qu'on ait tenté de s'en passer.

Ce résultat économique a été réalisé par l'ingénieux procédé suivant, dû à MM. Coblentz frères :

« Ils prennent de la tournure de fonte pulvérisée grossièrement et la recouvrent d'une couche de cuivre métallique en la plongeant dans une dissolution de sulfate de cuivre et en ayant soin de ne pas dissoudre complétement tout le fer de chaque grain de fonte. Ainsi produite, cette tournure de fonte cuivrée, si on la met en contact avec une quantité à peu près égale de la même fonte non galvanisée et entourée d'une quantité suffisante d'eau, puis qu'on y ajoute un corps nitré, la nitrobenzine ou le nitrotoluène, presque aussitôt le courant galvanique qui s'établit au sein du liquide entre le fer et le cuivre, et qui était insuffisant pour décomposer l'eau, le devient immédiatement par la présence du corps nitré; l'eau est décomposée, son oxygène oxyde le fer et son hydrogène fait passer le corps nitré à l'état d'alcaloïde, et on a de la sorte de l'aniline et de la toluidine. Ces dernières n'ont plus qu'à être rectifiées pour être pures; quant au cuivre, on peut tout le retrouver à l'état de sulfate de cuivre, pour une autre opération, en trai-

(1) Fabricants de *Produits chimiques*, 12, rue Martel, à Paris.

tant convenablement les résidus par l'acide sulfurique (1). »

Ce procédé, nous le croyons, est appelé à apporter une économie notable dans le prix de revient de l'aniline et de la toluidine.

PRÉPARATION D'UNE MATIÈRE DITE INALINE.

Procédé de M. MENIER.

(Brevet de 15 ans du 8 juin 1861. — N° 50,005).

« Cette nouvelle matière, dite *inaline,* n'est pas, dit M. Menier, de l'aniline, comme on l'a cru, elle en diffère complétement par ses propriétés ; ainsi, l'aniline chauffée avec du bichlorure d'étain, donne du rouge (fuchsine), tandis que l'inaline donne du violet, qui tourne au bleu foncé, si on prolonge l'ébullition du mélange.

« Pour préparer cette substance, dite *inaline,* on prend : 1° de la benzine cristallisable provenant de la distillation du goudron ou de l'acide benzoïque ; 2° de l'acide azotique monohydraté qu'on débarrasse des vapeurs nitreuses en le chauffant en présence d'un courant d'air jusqu'à complète décoloration. On verse alors la benzine goutte à goutte dans l'acide, en remuant continuellement la masse ; on ajoute de l'eau, on lave au carbonate de soude et on obtient un produit oléagineux.

« Ce produit est traité en parties égales par la limaille de fer et par l'acide acétique ; on distille, on traite par la potasse, on rectifie, et le produit obtenu est l'*inaline.* »

Si l'*inaline* de M. Menier n'est pas de l'aniline, il faut avouer que le mode de préparation est exactement le même.

Ce qui est vrai, c'est que les bases trouvées dans le goudron de houille ou plutôt dérivant des hydrocarbures extraits des huiles de houille, n'ont pas les mêmes

(1) *Moniteur scientifique,* P. Alfraise. L'industrie des matières colorantes et des produits chimiques à l'Exposition universelle de 1867. T. 9, 249e livr., 1867.

propriétés que les bases produites par l'indigo, ou par les hydrocarbures obtenus avec le benzoate de chaux, la résine de Tolu, etc.

Nous avons mentionné l'*inaline* de M. Menier, parce qu'elle doit être un point de repère d'un travail sérieux que certaines circonstances ont dû faire abandonner.

CHAPITRE III.

CARACTÈRES ANALYTIQUES ET ESSAIS DES ANILINES COMMERCIALES.

Nous avons donné, dans le chapitre précédent, les diverses réactions colorées à l'aide desquelles il est facile de distinguer l'aniline et ses sels, des autres bases homologues et de leurs sels. (Voir pages 251—252.)

Réaction de M. C. Mène (1). — Ce chimiste a proposé la réaction suivante pour reconnaître l'*aniline* libre ou engagée dans une combinaison saline.

« Quand on fait passer, dit M. C. Mène, un courant de gaz nitreux dans de l'aniline anhydre ou dissoute dans l'alcool à froid, l'aniline se colore en jaune-brun. Si alors on y ajoute de l'acide nitrique, ou sulfurique, ou chlorhydrique, oxalique, etc., il se développe une magnifique *couleur rouge* très-soluble. — Une grande quantité d'eau la fait virer au jaune; une goutte d'acide lui fait reparaître sa couleur.— En employant la méthode de M. Hofmann pour reconnaître la benzine par l'aniline et le chlorure de chaux, le gaz nitreux et un acide serviront de même à trouver ce corps. »

Procédés de M. Théodore Chateau.

Passons maintenant à l'examen des réactions chimiques à l'aide desquelles on peut différencier les diverses anilines du commerce.

On peut dire qu'il y a dans le commerce presque au-

(1) Mène, *Moniteur scientifique*. 1861, 102e livr., 15 mars, p. 159.

tant d'anilines qu'il y a de fabricants de ce produit. Elles varient, ainsi que nous l'avons démontré dans notre Mémoire (1) (1862), par leurs points d'ébullition, et comme on le verra plus loin, par leurs caractères chimiques, suivant qu'elles ont été préparées avec telle ou telle benzine, avec telle ou telle nitrobenzine.

Parmi les nombreuses variétés d'aniline commerciale, le fabricant de couleurs choisira évidemment celle qui lui fournira les meilleurs résultats, tant pour le rendement que pour la beauté des nuances, et ce choix dépendra encore de la nature de la couleur qu'il voudra former. Il pourra alors déterminer les caractères physiques (densité et point d'ébullition) du produit convenable, et l'essai d'une aniline se réduirait à constater ces caractères; reste à savoir s'ils sont toujours en rapport avec la composition chimique et le rendement en matières colorantes; c'est ce que doit décider l'expérience particulière et ce qui découle de notre travail (2). Dans tous les cas, il doit être possible, par des essais faits sur une petite échelle et dans des conditions constantes de temps, de température et de proportions, de comparer le rendement en couleurs de diverses anilines.

Les anilines que j'ai soumises à l'action des réactifs sont les suivantes :

1° Aniline de Puteaux (M. Sydney-Langlois), faite avec la nitrobenzine de Puteaux, distillant de 210 à 220 degrés. Cette aniline distille de 182 à 195 degrés. Elle pèse 2 à 3 degrés Baumé fort; elle est fabriquée avec la limaille de fer et l'acide chlorhydrique (3).

2° Aniline de Saint-Denis (de M. Brigonnet). Elle dis-

(1) T. Chateau, *Bulletin de la Société industrielle de Mulhouse.* T. 33, p. 76.

(2) *Loc. cit.*

(3) Cette aniline n'est plus dans le commerce, la fabrique ayant cessé de fonctionner. — Néanmoins les caractères chimiques de cette aniline se retrouveront dans les anilines de même fabrication, de même densité et de même degré d'ébullition.

tille de 180 à 195 degrés. Elle est faite avec l'acide acétique et la limaille de fer.

3° Aniline de M. Depouilly, faite avec la nitrobenzine d'Ivry-sur-Seine (M. Rajecki), distillant de 210 à 220 degrés (1).

4° Aniline distillant de 200 à 210 degrés; faite avec la nitrobenzine très-lourde, de 222 à 235 degrés; elle pèse 3 à 4 degrés Baumé. Cette aniline est préférée pour le bleu.

5° Aniline rectifiée de M. Luxer, employée par M. Gerber-Keller, de Mulhouse.

6° Aniline de MM. Laurent et Casthelaz.

Action de l'eau.

Les anilines Luxer et autres sont généralement fabriquées :

Pour rouge, avec des nitrobenzines distillant : 5 0/0 avant 210 degrés; 80 à 85 0/0 de 210 à 220 degrés, et 10 à 15 0/0 de résidu passant tout à 225 degrés.

Pour violet avec des nitrobenzines : 1 à 2 0/0 avant 210 degrés; 15 0/0 de 210 à 215 degrés; 40 0/0 de 215 à 220 degrés; 25 0/0 de 220 à 225 degrés; 10 0/0 de 225 à 230 degrés; le résidu 8 à 10 0/0 passe tout à 235 degrés.

J'ai soumis ces anilines à l'action d'un grand nombre de réactions dont voici les plus nettes.

(1) Cette aniline n'existe plus dans le commerce, la fabrique ayant cessé de fonctionner.

Action de l'eau distillée.

5 fois le volume de l'aniline. — Forte agitation. — Tube à essai.

N° 1. ANILINE de Puteaux.	N° 2. ANILINE Brigonnet.	N° 3. ANILINE Depouilly.	N° 4. ANILINE de 225° à 235°.	N° 5. ANILINE Luxer.	N° 6. ANILINE Laurent et Casthelaz.
Emulsion jaune clair. — Cette émulsion se détruit presque de suite par le repos.	Emulsion jaunâtre qui persiste par le repos.	Emulsion jaune rougeâtre clair non persistante.	Cette aniline surnage l'eau, c'est la seule. — L'émulsion est jaune rougeâtre, elle se détruit rapidement.	Emulsion jaune rosé. Se détruit par le repos.	Emulsion homogène jaune clair.
L'eau n'est pas troublée.	L'eau n'est pas troublée.	L'eau n'est pas troublée.	Le liquide inférieur est opalin.	L'eau n'est pas troublée.	L'eau n'est pas troublée.
A ces émulsions on ajoute 1 centimètre cube environ d'acide chlorhydrique, on agite fortement, et on obtient les colorations suivantes :					
Liquide trouble jaune clair.	Liquide trouble jaune clair.	Liquide trouble jaune sale plus foncé que les deux premiers.	Liquide trouble jaune verdâtre sale.	Liquide trouble jaune sale.	Liqueur trouble jaune orangé. Couleur du sulfure d'antimoine précipité.
Pas de mousse.	Pas de mousse.	Pas de mousse.	Production d'une quantité de mousse blanche.		Caractéristique.

Action de l'acide sulfurique.

Verre de montre. — 2 centimètres cubes environ. — 2 gouttes d'acide sulfurique.
On malaxe avec un agitateur.

N° 1. ANILINE. de Puteaux.	N° 2. ANILINE Brigonnet.	N° 3. ANILINE Depouilly.	N° 4. ANILINE de 225° à 235°.	N° 5. ANILINE Luxer.	N° 6. ANILINE Laurent et Casthelaz.
Sulfate d'aniline blanc jaunâtre très-clair, nageant dans un liquide jaunâtre huileux.	Sulfate d'aniline un peu plus foncé que n° 1, nageant dans un liquide fluide.	Sulfate d'aniline chair sale, nageant dans très-peu de liquide.	Sulfate d'aniline dur, chair sale. Pas de liquide.	Sulfate d'aniline dur, gris sale. Pas de liquide.	Sulfate d'aniline mou, orange clair sale. C'est le plus foncé de tous. Pas de liquide.

Action de l'acide azotique fumant.

Verre de montre. — 2 centimètres cubes. — 1 centimètre d'acide fumant. — Agitation. S'arrêter quand toute la masse est solidifiée.

Nº 1. ANILINE de Puteaux.	Nº 2. ANILINE Brigonnet.	Nº 3. ANILINE Depouilly.	Nº 4. ANILINE de 225° à 235°.	Nº 5. ANILINE Luxer.	Nº 6. ANILINE Laurent et Casthelaz.
Masse cristalline molle, orangé brun. Jaune orange en petites couches.	Masse cristalline dure et cassante, rouge foncé. Rose foncé en petites couches.	Masse cristalline assez dure, rouge-noir foncé. Rose foncé en petites couches.	Effervescence, masse amorphe, rouge-noir foncé. Rose foncé en petites couches.	Masse amorphe, rouge orangé foncé. Orangé en petites couches.	Masse amorphe rouge foncé. Rose foncé en petites couches.
Introduire ces six masses dans six tubes bouchés à un bout, et remplir les tubes aux trois quarts d'eau filtrée; secouer fortement.					
Solution jaune. Il monte à la surface un liquide huileux, rouge-brun, qui s'attache au verre; c'est le seul.	Solution jaune. Au bout de quelque temps, le liquide devient jaune orangé.	Solution rouge orangé.	Solution rouge orangé.	Solution rouge orangé.	Solution jaune.

Protonitrate de mercure.

Verre de montre. — 2 centimètres cubes d'aniline. — 1 centimètre cube de réactif. Agitation.

N° 1. ANILINE de Puteaux.	N° 2. ANILINE Brigonnet.	N° 3. ANILINE Depouilly.	N° 4. ANILINE de 225° à 235°.	N° 5. ANILINE Luxer.	N° 6. ANILINE Laurent et Casthelaz.
Le nitrate blanchit, émulsion épaisse d'un jaune de miel, pâle et sale, nageant dans un liquide d'abord trouble, puis incolore.	Idem.	Idem.	Pas d'émulsion, le nitrate blanchit seulement. L'aniline prend un ton noir verdâtre. Le réactif devient clair au bout de quelques minutes.	Idem que 1, 2, 3.	Emulsion orange. Liquide blanchâtre devenant incolore.

Sulfate de zinc.

Verre de montre. — 2 centimètres cubes d'aniline. — 1 centimètre cube de réactif. — Agitation. Le précipité ne se forme pas de suite, mais seulement au bout d'une heure.

N° 1. ANILINE de Puteaux.	N° 2. ANILINE Brigonnet.	N° 3. ANILINE Depouilly.	N° 4. ANILINE de 225° à 235°.	N° 5. ANILINE Luxer.	N° 6. ANILINE Laurent et Casthelaz.
Précipité gélatineux couleur de miel clair, nageant dans un liquide blanc troublé par un précipité blanc; le précipité gélatineux se réunit facilement en grumeaux.	Précipité gélatineux d'un jaune un peu plus foncé que le précédent. Ne se réunissant pas en grumeaux. L'eau est claire.	Idem que le n° 2.	Précipité grumeleux rose chair. Eau claire.	Précipité couleur miel rougeâtre clair. Ne se réunissant pas en grumeaux.	Précipité gélatineux épais, orangé chair. Liquide troublé par un précipité blanc.

Le sulfate de cuivre donne de suite avec les 6 anilines des précipités d'abord d'un beau vert, le liquide se trouble ensuite, et le tout se prend en masse d'un vert d'herbe (vert jaunâtre).

L'aniline nº 4 donne un vert plus foncé que les autres.

Le sulfate de nickel ne précipite pas les six anilines examinées.

Le nitrate d'argent ne donne aucun précipité avec ces anilines, mais il devient laiteux et se divise en une foule de petits yeux blancs.

Nitrate d'urane. — Précipité jaune cailleboté avec les six anilines.

Perchlorure de fer. — Précipité d'oxyde de fer avec les six anilines.

Sulfate de protoxyde de fer. — Pas de précipité immédiat; au bout de quelques heures, il est très-peu apparent.

Acide phosphorique sirupeux.— Avec les cinq premières anilines, formation instantanée de phosphate d'aniline jaune sale. Le nº 1 est plus clair que les autres; avec l'aniline de MM. Laurent et Casthelaz, le phosphate est orangé.

Telles sont les réactions que j'ai essayées sur les anilines du commerce, dans le but de les reconnaître les unes des autres, et que j'ai soumises, en 1862, avec les réactions des benzines et des nitrobenzines, à l'appréciation du Comité de chimie de la Société industrielle de Mulhouse.

CONSTATATION DE LA PURETÉ DE L'ANILINE DU COMMERCE.

Procédé de M. H. Veldès.

La maison H. Veldès, de Clichy (Seine), est une de celles qui livrent au commerce les plus grandes quantités d'aniline. Elle livre près de 1,000 kilogrammes par jour d'aniline commerciale jouissant de toutes les qualités désirables de pureté, et d'un fort rendement selon l'emploi

auquel elle est destinée. — (Cette aniline figurait à l'Exposition, classe 44. France, vitrine n° 200.)

A l'aniline que M. H. Veldès livre au commerce, il joint le procédé à employer pour en constater la pureté. Ce procédé consiste à reconnaître si l'aniline ne contient aucune matière non alcaline, telle que de l'huile, du goudron, de la nitrobenzine non transformée, etc.

Dans une éprouvette graduée, l'on introduit d'abord 10 cent. cubes d'aniline à essayer, puis l'on y ajoute 11 à 12 cent. cubes d'acide chlorhydrique et l'on achève avec de l'eau la quantité de 100 cent. cubes. Après avoir agité, on verse le mélange dans un verre à pied et on laisse reposer plusieurs heures. Si la dissolution reste limpide sans qu'une huile ne se dépose et ne surnage le liquide, on est sûr que l'aniline ne contient que des alcalis salifiables dont les chlorhydrates sont solubles dans l'eau. Très-peu d'anilines livrées au commerce présentent ce degré de pureté (1).

APPRÉCIATION DE L'HUILE D'ANILINE POUR LA FABRICATION DES COULEURS D'ANILINE.

Méthode de M. REIMANN (2).

« On mesure, dit M. Reimann, 100 cent. cubes de l'huile d'aniline du commerce, qu'on introduit dans une cornue tubulée en communication avec un réfrigérant de M. Liebig, dans le tube en fer-blanc duquel la cornue entre librement. Ce réfrigérant, dans le bas, est courbé à angle droit, et en dessous il porte un tube en verre, gradué en centimètres cubes, sur l'échelle duquel on peut lire la quantité du liquide qui a distillé. Dans la tubulure de la cornue, on insère un thermomètre gradué avec soin. Dans cet état, on peut aisément faire monter peu à peu

(1) *Moniteur scientifique*. T. 9, 1867, 250e livr., P. Alfraise. — L'industrie des matières colorantes et des produits chimiques à l'Exposition universelle.

(2) *Dingler's Polytechnisches Journal*. T. CLXXIII ? et *Technologiste*, août 1866.

la température du bain d'huile et noter alors et lire les températures ainsi que les quantités d'huile qui passent à chacune d'elles.

« La mesure de la qualité des huiles d'aniline au moyen du poids spécifique, présente trop peu de sécurité pour qu'on l'emploie seule dans l'appréciation de l'aniline ; mais ce mode d'épreuve, après qu'on a déjà déterminé les points d'ébullition, est un moyen qu'on ne doit pas dédaigner, en supposant qu'on a fait déjà les expériences nécessaires.

« C'est de cette manière qu'on peut apprécier les huiles d'aniline du commerce et mélanger chacune des sortes d'après un petit essai, suivant qu'elles sont plus ou moins propres à la fabrication de la fuchsine ou du bleu.

« Les huiles d'aniline du commerce que je me suis procurées, commencent à bouillir de 175 à 180° C. ; le point d'ébullition s'élève peu à peu jusqu'à 190°, et monte ensuite d'une manière uniforme et par degrés jusqu'à 205°. La majeure partie de ces huiles bout ordinairement à 195°, et il est bien rare que les huiles qu'on achète aient un point d'ébullition constant.

« Les huiles d'aniline des marchands, qui bouillent trop aisément (beaucoup commencent déjà à bouillir à 140°), renferment un excès d'*odorine* (point d'ébullition 133°) et ne peuvent être avantageuses pour le fabricant de couleurs ; celles qui bouillent difficilement renferment, d'un autre côté, trop peu d'aniline et trop de toluidine, et, en outre, de la chinoléine (point d'ébullition 239°) ainsi que des huiles lourdes de goudron. M. Reimann conseille, comme étant les plus avantageuses pour la fabrication de la fuchsine, de faire choix des huiles qui commencent à bouillir à 175°. — Jusqu'à 190°, il passe à la distillation de 10 à 15 0/0 de l'huile, tandis que la masse principale ne distille qu'entre 190 et 195°. Alors le point d'ébullition s'élève d'une manière constante, de degré en degré, jusqu'à 200°. — A cette température de 200°, il faut qu'il en ait passé 80 0/0.

« Pour la fabrication des couleurs bleues et violettes, on se sert avec profit d'une huile lourde et surtout de

celle qui ne commence à bouillir qu'à 190°, et dont il ne passe, à partir de cette température jusqu'à 200°, au plus que 60 0/0. »

DÉTERMINATION DE LA RICHESSE COLORANTE COMPARATIVE DES ANILINES POUR ROUGE.

Méthode de M. Luxer.

M. Luxer a proposé de déterminer la richesse colorante comparative des anilines pour rouge, en chauffant pendant plusieurs heures au bain d'huile à 150°, un mélange de 5 grammes d'aniline et de 5 grammes d'acide arsénique sirupeux à 75° Baumé.

Lorsque la masse a pris une couleur rouge-brun avec reflets verts, et se solidifie par le refroidissement en devenant dure et cassante, on l'épuise par l'eau bouillante et on étend à un litre.

En prélevant sur chaque solution 50 cent. cubes, étendant de manière à former 1/4 de litre et en teignant, jusqu'à décoloration du bain, 5 grammes de laine filée, on pourra juger de la richesse en couleur par la teinte prise par la fibre textile.

Ce mode d'essai pourrait s'appliquer à l'aniline pour violet; il suffirait de se mettre dans les conditions de génération de cette couleur.

Mais l'expérience, dit M. Schützenberger auquel nous empruntons la description ci-dessus, a démontré que des essais ainsi faits sur quelques grammes, ne donnent pas des résultats concordants avec ceux de la pratique industrielle.

Peut-être arriverait-on à plus d'exactitude en agissant sur 1 à 2 kilogrammes d'aniline. Il ne serait pas nécessaire, une fois le rouge ou le violet brut formés, d'épuiser la masse totale, mais seulement une fraction connue.

Quoi qu'il en soit, ajoute avec raison M. Schützenberger, cette question réclame encore de nouvelles recherches, et une méthode rapide, sûre et pratique de dosage des anilines commerciales rendrait de grands services à l'industrie.

LIVRE SIXIÈME.

Des couleurs d'aniline.

Nous consacrons le présent livre à l'examen des procédés brévetés ou non, proposés ou appliqués, pour obtenir les couleurs dérivées de l'aniline et de ses homologues.

Les livres 8 et 9 seront spécialement consacrés à l'examen des couleurs dérivées de la naphtaline et de l'acide phénique.

Comme le but de cet ouvrage a été de grouper dans l'ordre le plus logique, et en même temps le plus commode pour les recherches, tous les faits techniques et scientifiques relatifs à l'aniline, nous avons dû chercher le meilleur mode de présenter à nos lecteurs les nombreux procédés de fabrication ou de préparation des couleurs dites d'aniline.

Suivre l'ordre historique des découvertes ne nous aurait pas permis d'avoir une classification.

Suivre l'ordre du spectre solaire nous aurait conduit à ranger les couleurs ainsi : *violet*, *indigo*, *bleu*, *vert*, *jaune*, *orangé*, *rouge*, ou dans l'ordre inverse; ce qui nous forçait à terminer par l'une des deux couleurs les plus importantes, soit le rouge, soit le violet.

Nous nous sommes arrêté à la classification suivante, qui nous paraît remplir le but que nous cherchions, ordre logique et commode.

	Couleurs.	Chap.
Couleurs fondamentales. . .	Rouges.	I
	Bleues	II
	Jaunes (et orangées).	III
Rouge, Bleu	Violettes.	IV

	Couleurs.	Chap.
Bleu, Jaune	Vertes	V
Rouge, Bleu, Jaune	Brunes	VI
Noir, Blanc	Noires, Grises	VII
Procédés pour préparer diverses couleurs d'aniline.		VIII
Rendement des goudrons, etc., en couleurs		IX

Dans chaque chapitre, nous avons adopté l'ordre chronologique pour le classement des divers procédés relatifs à chaque couleur. — Ce mode a l'avantage de remettre à leur vraie place bien des procédés peu connus ou laissés dans l'oubli.

Dans la description de chaque procédé, je me suis surtout appliqué à me rapprocher le plus possible du brevet ou de la patente pris par l'auteur du procédé, ou à défaut de ces pièces officielles, à me rapprocher du ou des mémoires présentés par l'auteur aux sociétés savantes, entre autres à la Société industrielle de Mulhouse. Les importants documents que renferment les remarquables publications que M. E. Kopp a faites sur l'aniline dans le *Moniteur scientifique* du Dr. Quesneville, et dans le *Répertoire de Chimie appliquée* (1), ont beaucoup facilité notre travail.

Les nombreuses traductions de procédés étrangers, faites par M. Malepeyre, dans le Journal *Le Technologiste*, qu'il dirige avec beaucoup de talent, nous ont été aussi d'une grande utilité. Ces traductions sont faites, comme on le sait, sur les articles de plusieurs journaux anglais et allemands, entre autres :

Le *Dingler's polytechnisches Journal*.
Le *Newton's London Journal of Arts and Sciences*.
Le *Chemical News*.
Le *Repertory of Patent inventions*.
L'*Annalen der Chemie und Pharmacie*, etc.

(1) *Société chimique de Paris.*

Nous avons eu soin de faire précéder l'histoire de chaque couleur de documents établissant l'antériorité de la couleur étudiée.

DES COULEURS SIMPLES.

CHAPITRE I.

Rouges d'anilines.

Syn. : ROUGE D'ANILINE.
FUCHSINE (de MM. Renard frères et Franc, de Lyon).
ROUGE DE LYON (*Idem*).
FUCHSIAMINE.
AZALÉINE (de M. Gerber-Keller).
ROUGE D'ANILINE CRISTALLISÉ.
TRIANILINE MONONITRÉE.
ROUGE GRENAT D'ANILINE (de M. Schultz).
FUCHSINE CRISTALLISÉE.
COULEUR MAGENTA.
MAGENTA RED.
SOLFERINO RED.
CHYRALINE (de M. J. Stark).
ERYTHROBENZINE (de MM. Laurent et Casthelaz).
ACÉTATE DE ROSANILINE.
TANNATE DE ROSANILINE (de M. E. Kopp).
HYDRATE DE ROSANILINE.
SELS DE ROSANILINE.
ROUGE SUBLIME (de MM. Dufour, Deperdussin et Boulogne).
RUBIS IMPÉRIAL (de MM. Chalamel).
RUBIANILE (de M. le Dr. E. Jacquemin).
HARMALINE (de M. Kay).
ACIDE FUCHSIQUE (de MM. Persoz, De Luynes et Salvetat).
ROSÉINE (d'après M. Nicholson).
ROSANILINE (d'après M. Hofmann).

Aniléine rouge (Dr. E. Jacquemin).
Nitrotriphénylamine (Dr. E. Jacquemin).
Fuchsine diamant.
Oxyde de cyanotriphényltriamine (azaléine) — (M. Schneider, de Mulhouse).

Extrait du rapport officiel de M. Wurtz, *membre rapporteur du jury de l'Exposition internationale de Londres* (1862).

« Découvert industriellement par M. Verguin, le rouge d'aniline, dit M. Wurtz, a été fabriqué d'abord par le procédé du chlorure d'étain, qui donnait un produit inférieur à ceux qu'on obtient par le nitrate de mercure, par l'acide nitrique, et surtout par l'acide arsénique. Les auteurs de ces nouveaux procédés qui constituent des perfectionnement importants, ont donc un mérite réel sans avoir d'autres droits que ceux qu'ils peuvent tenir de l'inventeur. Aussi leurs efforts ont-ils été paralysés en grande partie, et tandis qu'en Angleterre, en Allemagne, nous voyons surgir de nouveaux brevets, de nouvelles maisons, et l'industrie s'étendre et prospérer, nous voyons en France cette industrie du rouge d'aniline concentrée presque uniquement entre les mains d'un seul fabricant ; nous voyons des perfectionnements importants demeurer stériles, des fabricants ingénieux hésiter à donner suite à la découverte de l'érythrobenzine de peur que ce produit, qu'ils obtiennent par un procédé si nouveau et si intéressant, ne soit identique avec la fuchsine ; nous voyons enfin d'autres fabricants déserter notre pays et fonder des établissements en Suisse où il n'existe aucune loi sur les brevets. C'est ainsi qu'en consacrant d'une manière trop absolue les droits de l'inventeur d'un produit, la législation sur les brevets peut compromettre jusqu'à un certain point les progrès de l'industrie et les intérêts du pays. Nous devions signaler cette circonstance en terminant ce rapport, et, sans nous étendre sur un tel sujet, nous pensons qu'un changement dans les dispositions de la loi actuelle serait ac-

cueilli avec faveur, s'il avait pour but et pour effet de mieux concilier les intérêts de l'inventeur et ceux du public. »

A propos des courageuses observations de M. Wurtz, voici ce que nous lisons dans l'*Avenir commercial* du 1er novembre 1862 :

« Les fabricants de matières colorantes les plus intelligents, ceux qui, jusqu'alors, s'étaient toujours tenus à la tête des perfectionnements et avaient concentré à Paris, Lyon et Mulhouse, l'industrie de la fabrication des produits tinctoriaux les plus fins et les plus nouveaux pour la France et pour l'étranger, sont allés fonder des établissements en dehors de nos frontières.

« Le monopole les mettait dans l'impossibilité de satisfaire aux besoins de leur clientèle étrangère, qui demande les diverses couleurs d'aniline, et ils ont dû transporter leur industrie à l'étranger.

« Voici la liste des industriels qui ont fondé des établissements au-delà de la ligne qu'embrasse le monopole :

MM. A. Schlumberger, de Mulhouse.	nouvel établissement	à Bâle.
Jean Feer, de Strasbourg.	—	—
Pétersen et Siekler, de Saint-Denis.. . .	—	—
F. Murin, de Paris. .	—	—
Poirier et Chappat, de Paris..	—	à Zurich.
Monnet et Dury, de Lyon..	—	à Genève.

« Cinq autres fabriques montées par des Suisses, mais dirigées par des Français, se créent à Bâle, à Zurich, à Glaris et à Saint-Gall. Puis, il y a encore en voie de création les fabriques de MM. A. Wurtz, à Leipsick, O. Meister, à Chemnitz.

« Une fabrique française à Elberfield, trois fabriques françaises en Belgique, et trois autres encore en Suisse.

« C'est, en un mot, une expatriation générale comme celle qui suivit la révocation de l'édit de Nantes. »

Notons qu'en 1862, en Allemagne, il y avait douze brevets pour la fabrication des couleurs rouges dérivées de l'aniline ; en Angleterre, il y en avait à la même époque quatorze ; en France, grâce à l'interprétation donnée à la loi sur les brevets, il y en a *un*, celui du 8 avril 1859.

Colorations rouges antérieures au premier procédé breveté pour obtenir le rouge d'aniline.

1834.

Runge. — *Annales de Poggendorff*. — T. 21 et 22 (année 1834), (voir les notes 2 et 3 de l'appendice).

« .... Le chlorure de chaux transforme le *kianol* (aniline) en un *acide rouge* qui se combine avec certaines bases, en donnant naissance à une couleur bleue. C'est ainsi que la solution de chlorure de chaux a pour effet de produire un violet magnifique qui, sous l'action des acides, passe au *ponceau*.

« .... Sur une plaque de porcelaine à 100° cent., enduite de chlorure d'or, une goutte de kyanol aqueux produit instantanément une *tache pourprée* à bords bleus.

« .... Une solution de chlorure d'or étant chauffée avec un excès d'une solution aqueuse de kyanol, il se forme un *liquide rouge de pourpre* que les bases ne colorent pas en bleu. »

1843.

Hofmann. — *Ann. der Chem. und Phar.* — T. 47, p. 73.

Cet éminent chimiste observe la *coloration rouge* produite par l'acide nitrique fumant sur l'aniline.

1850.

Berzélius. — *Traité de chimie.* — 2e édition française (traduite sur la 5e édition allemande, publiée à Dresde et à Leipzik). Tome 6. — page 211 et suivantes.

« .... Par l'évaporation spontanée, il forme (le *sulfate*

d'aniline) des croûtes cristallines. La solution devient acide et *rouge* par l'ébullition..... »

« .... Par la dessiccation au bain-marie, le sel devient anhydre, en prenant une couleur *rouge* jaunâtre opaline.

« .... Avec le sulfate ferrique, il forme un liquide *rouge foncé*; l'aniline se change en une *résine rouge*, et la solution contient de l'oxyde ferreux. »

Page 212. — *Nitrate d'aniline.* — « ... L'eau-mère, d'où le sel s'est déposé, est *rouge* comme la solution cobaltique, et par l'évaporation donne aux parois du vase une efflorescence bleue.

« .... Si l'on mêle l'aniline avec de l'acide nitrique trop concentré, le mélange se prend en une masse cristalline *rouge rose.* »

Phosphates d'aniline. — « .... *a*, sel neutre. — Par le refroidissement de la solution alcoolique saturée bouillante, le sel se dépose en écailles nacrées qui prennent, par l'action de l'air, une teinte rouge carminé. Il ne supporte pas + 100° sans perdre de l'aniline; il devient par là plus *rouge*.

« ...... *b.* — *Bisel.* — .... « il devient rouge rose à l'air.

« ...... *c.* — [b]*Phosphate* (pyrophosphate) *anilique*, p. 213. — Le sel *rougit* facilement à l'air, et plus rapidement encore en dissolution.

« .... *d.*— Le [a]*phosphate* anilique est anhydre, on l'obtient par la fusion du [c]phosphate anilique, mais il est alors *coloré en rouge.* — La solution aqueuse dissout du phosphate argentique; la liqueur ne supporte pas l'ébullition, *elle devient rouge* et dépose de l'argent. »

Page 214. — « *Transformations de l'aniline.* — .... L'aniline devient brune, et ses sels bruns ou *rouges.* — Elle se transforme ainsi en un corps résineux qu'on n'a pas encore étudié *et qui a probablement les propriétés d'une base.* »

Page 215. — .... « L'aniline anhydre, mêlée avec quelques gouttes d'acide nitrique fumant, se colore immédiatement en beau bleu foncé. Cette couleur passe, par

la moindre chaleur, au jaune ; puis il s'établit une réaction violente, qui se termine quelquefois par l'explosion. La liqueur passe par toutes les nuances jusqu'au *rouge* écarlate, et finit par déposer des cristaux rouges, tabellaires, d'acide picronitrique.

« .... *Acide chloreux.* — La couleur bleue, que l'aniline prend d'abord par l'effet de l'acide nitrique, paraît appartenir à un produit de transformation intermédiaire *ayant des propriétés basiques.* On l'obtient aussi par l'acide chloreux.......

« .... Par l'addition d'un faible excès d'acide, le composé devient *rouge.*

« .... On fait cet essai de réaction avec une solution d'hypochlorite calcique, dans laquelle on verse goutte à goutte une solution d'aniline ou de sel anilique ; le mélange se colore d'abord en bleu, mais la liqueur ne tarde pas à se couvrir d'une pellicule *irisée*, et la liqueur passe au *rouge sale.* »

Page 216. — « *Distillation sèche des sels aniliques.* — C^2 — *Oxalate anilique.* — Au rapport de Gerhardt, ce sel se change, à une température de + 100° à + 180°, en une *masse rougeâtre* fondue qui n'est pas volatile à cette température, et qui, par le refroidissement, se prend en une masse butyreuse, et se remplit de cristaux. »

Page 217. — A propos de la *formanilide* de Gerhardt, Berzélius dit : « .... La formation de l'oxyde formilique, surtout avec addition d'hydrogène, se rattache sans doute à la formation simultanée d'une *matière colorante rouge*, mais qui n'est pas unie à ces amides d'aniline. »

Pages 221 et 222. — « *Transformations de l'acide sulfanilinamique.* — *b.* — *Action des acides.* — .... L'acide nitrique ne l'attaque pas à froid. A chaud, il se dégage du gaz oxyde nitrique ; la liqueur *devient rouge*, et dépose par le refroidissement une matière *rouge*, résineuse sans indice de cristallisation.

« .... L'*acide chromique* colore la solution de l'acide en *rouge*, mais sans rien séparer. »

Entre 1850 et 1856, — quoique ni Berzélius, ni Gerhardt

n'en fassent mention, — on doit placer l'observation suivante due à M. Stenhouse.

« Ce chimiste, dans ses recherches sur le *furfurol* (1), a observé que l'aniline ou l'acétate d'aniline donne immédiatement avec ce corps (le furfurol), une *magnifique couleur rouge cramoisi.* »

Depuis, M. Persoz fils a étudié avec soin cette réaction sur laquelle nous aurons à revenir.

1856.

GERHARDT, dans son *Traité de chimie organique* (suite à Berzélius), tome 3 (édité en 1856), répète à peu près toutes les réactions ci-dessus indiquées.

Nous y ajouterons cependant la réaction suivante, t. III, p. 116.

« .... L'acide nitrique fumant convertit la *mélaniline*, suivant la durée de la réaction, soit en une base qui n'est pas la nitromélaniline, soit en un acide particulier qui donne avec les alcalis des *sels écarlates.* »

1856.

AB. NATANSON, chimiste à Varsovie, dit, dans les *Annalen der Chemie und Pharmacie*, V. Liebig und Wœhler, année 1856, tome XCVIII, p. 297; — relation d'expériences faites au laboratoire de l'Université de Dorpat. (*Jahresbericht über die Fortschritte der reine, pharmac. und Technische chemic.* V. Liebig und Kopp, p. 528.)

.... « Behandelt man anilin mit chlorelayl in zugeschmolzemen rohren bei 200 grad, so wird die anfangs farblose mischung *tief blutroth.* »

Ce qui signifie en français :

« Lorsqu'on traite l'aniline par le chlorure d'éthylène (liqueur des Hollandais) dans des tubes scellés et à la température de 200°, le mélange, d'abord incolore, devient *d'une riche couleur sang.* »

M. E. Kopp a répété cette expérience en 1861, et a

(1) Stenhouse, *Ann. der Chem. und Pharm.* T. LXXVI, p. 278 ?

constaté la formation de fuchsine avec toutes ses propriétés et avec sa teinte rouge pur (1).

1857.

Le 11 avril 1863, M. Crace-Calvert, professeur de chimie à l'institution royale de Manchester, écrivait à MM. Depouilly frères, la lettre suivante :

Manchester, Royal Institution.

« Messieurs Depouilly frères,

« Suivant votre demande, j'ai l'honneur de vous informer que DURANT L'ANNÉE 1857, j'ai, en compagnie d'un de mes préparateurs, M. Lowe, travaillé sur les alcaloïdes (2) retirés du goudron de houille, que nous avons obtenu avec ces produits des *matieres colorantes rouges* et violettes et que nous sommes parvenus à fixer les *colorants* sur des tissus de *coton*, *laine* et *soie*.

« En outre, dans une leçon donnée à la Société des arts, à Londres, le 17 février 1858, j'ai exposé cette découverte et *fait voir* des échantillons *de divers tissus teints* avec les couleurs *rouges* et violettes que nous avions obtenues des alcaloïdes extraits des goudrons de houille. »

Agréez, etc. Signé : F. CRACE-CALVERT.

Le journal anglais de la *Société des Arts*, de Londres, du 17 juin 1858, ainsi que la *Revue universelle des mines et des arts appliqués à l'industrie* — 1858, t. III, p. 141 ; et le *Dingler's Polytech. Journ.* 1858, t. CXLIX, p. 135, rendirent compte en ces termes de la leçon du 17 février 1858, de M. Crace-Calvert :

« M. Charles Lowe et moi nous avons été assez heu-

(1) Examen comparatif du *rouge d'aniline* de MM. Lauth et Depouilly et de la *fuchsine* de MM. Renard frères et Franc. — Mémoire pour MM. Depouilly frères et Cie, par E. Kopp, Paris, 1861, p. 10.

(2) On sait que les *principaux* alcaloïdes retirés du goudron de houille sont l'*aniline*, la *toluidine*, la *cumidine*, la *xylidine*

Rappelons à cette occasion que M. Franc, associé de MM. Renard frères, a breveté la formation du rouge par les alcaloïdes du goudron, autres que l'aniline.

« reux pour retirer récemment du goudron de houille « des substances ayant une puissance extraordinaire de « teinture, et des couleurs en bon teint presque aussi « belles que les ROSES DE CARTHAME et les CRAMOISIS DE « COCHENILLE, et ce qui augmente la valeur de ces pro- « duits du goudron de houille, c'est que par le procédé « que nous avons trouvé, nous pouvons obtenir avec « eux, sur une pièce de calicot mordancée pour la tein- « ture à la garance, toutes les teintes et les nuances dif- « férentes que peut donner cette dernière matière colo- « rante, le violet, le pourpre, le brun chocolat, le rose et « le rouge. La seule raison qui nous a empêchés de mettre « dans le commerce le rouge inodore que nous préparons, « c'est que son prix est encore trop élevé pour concou- « rir avec la garance, si riche en matière colorante ; mais « nous entendons continuer nos recherches dans l'espoir « de pouvoir le substituer au carthame et à la cochenille, « dont les prix sont assez élevés pour nous engager à « persister.

« J'ajouterai que notre imitation de la couleur de car- « thame résiste au savon et à la lumière, tandis que le « carthame ne le fait pas. »

1858.

AUG.-WILH. HOFMANN (1). — *Recherches pour servir à l'histoire des bases organiques.*

Mémoire présenté à l'Académie des Sciences de Paris le 20 septembre 1858 et imprimé dans les comptes-rendus, t. XLVII, p. 492. (Livraison d'octobre 1858.)

Ce mémoire a d'abord été présenté par M. Hofmann à la « Société royale de Londres, » il est imprimé dans les « *Proceedings of the royal society,* » tome 9, page 284.

Voici le passage du mémoire de M. Hofmann, où cet éminent chimiste démontre la formation du rouge d'aniline par l'action du bichlorure de carbone sur cette base artificielle.

(1) A cette époque, M. Hofmann était professeur à l'Université de Londres.

« .... IV. *Action du bichlorure de carbone sur l'aniline.* — « A la température ordinaire, l'aniline et le *bichlorure* « *de carbone* ne réagissent pas l'un sur l'autre ; à la tem- « pérature de l'eau bouillante, le mélange commence à se « changer ; mais, même après une digestion de quelques « jours, la réaction est loin d'être achevée. Cependant « en soumettant un mélange d'une partie de bichlo- « rure de carbone et de trois parties d'aniline, les « deux corps *à l'état anhydre*, pendant à peu près trente « heures, A LA TEMPÉRATURE DE 170 A 180 DEGRÉS, C'EST- « A-DIRE AU POINT D'ÉBULLITION DE L'ANILINE, le liquide « se trouve transformé en une masse noirâtre, ou molle « et visqueuse, ou dure et cassante, selon le temps et la « température.

« Cette masse noirâtre, adhérant avec beaucoup de « persistance aux tubes dans lesquels la réaction s'est « effectuée, est un mélange de plusieurs corps.

« En épuisant par l'eau, on en dissout une partie, une « autre restant insoluble à l'état d'une résine plus ou « moins solide.

« La solution aqueuse fournit par la potasse un préci- « pité huileux renfermant une proportion très-considé- « rable d'aniline non changée. En faisant bouillir dans « une cornue ce précipité avec de la potasse diluée, l'a- « niline passe à la distillation, tandis qu'il reste une huile « visqueuse se solidifiant peu à peu avec une structure « cristalline.

« Des lavages par l'alcool froid et une ou deux cristal- « lisations dans l'alcool bouillant rendent le corps parfai- « tement blanc et pur, une substance très-soluble, d'un « CRAMOISI MAGNIFIQUE, restant en dissolution.

« La portion de la masse noirâtre qui restait insoluble « dans l'eau se dissout très-facilement dans l'acide chlor- « hydrique ; elle est précipitée de nouveau de cette so- « lution par les alcalis à l'état de poudre amorphe d'un « rouge sale, *soluble dans l'alcool* QU'IL COLORE D'UN RICHE « CRAMOISI. La plus grande partie de cette substance est « la même *matière colorante* qui accompagne le corps « gras cristallin. »

Il résulte de ces deux dernières citations que ce sont M. Natanson en premier, et M. Hofmann en second, qui ont découvert la *matière colorante rouge*, obtenue par l'action des chlorures anhydres sur l'aniline.

L'expérience d'Hofmann a été répétée en 1860 par M. Gerber-Keller (1), et par M. E. Kopp, et ces deux habiles chimistes ont constaté la production de la fuchsine. — A la même époque MM. Monnet et Dury, de Lyon, prouvaient *qu'industriellement* on pouvait faire de la fuchsine en suivant exactement le procédé de M. Hofmann. Enfin, en 1862, le Comité de chimie de la Société industrielle de Mulhouse répétait sur 11 tubes de diamètres différents, l'expérience d'Hofmann, en suivant scrupuleusement les indications du célèbre chimiste allemand.

Nous aurons à revenir sur tous ces essais, dans le courant de ce chapitre, et dans le livre septième.

Ainsi donc, M. Hofmann, en essayant l'action du bichlorure de carbone sur l'aniline, obtint, outre le composé qu'il cherchait (la *carbotriphénytriamine*), une matière rouge « DONT IL FUT LOIN DE MÉCONNAITRE LA RICHE NUANCE ET L'APPLICATION POSSIBLE A L'INDUSTRIE. » Ses amis l'y poussaient; mais, homme de la science pure, il résista à leurs conseils, et restant dans cette voie qui fait son honneur et son illustration, il laissa à d'autres le soin de tirer de ses observations scientifiques ce qu'elles pourraient avoir d'utilisable. Son parti une fois pris, cette matière ne fut plus pour lui qu'une impureté; il s'appliqua à en débarrasser le corps dont la production se liait aux lois générales qu'il cherchait avec tant d'ar-

(1) La relation des expériences de M. Gerber-Keller a été lue par ce dernier à la Société industrielle de Mulhouse, dans la séance du 30 octobre 1860.

Un rapport, présenté au nom du Comité de chimie de ladite société, par M. Ch. Dolfus-Galline, sur la notice relative au rouge d'aniline de M. Gerber-Keller, a été lu dans la séance du 26 décembre 1860. — La Commission nommée par le Comité de chimie était composée de MM. Camille Kœchlin, Schützenberger, Charles Dolfus, et Dolfus-Galline.

deur. Noble exemple, car cette impureté c'était la *fuchsine* qui, obtenue depuis par des moyens plus simples, donne déjà lieu, avec les autres couleurs tirées de l'aniline, à un commerce de plus de 25 millions par an ; il a déjà, en restreignant l'importation et le prix de la cochenille, brusquement compromis la fortune des cultivateurs de Nopal et montré combien était intime la solidarité qui lie entre elles, dans le monde entier, les branches de l'industrie les plus diverses. Ce commerce s'accroît encore chaque jour et fournit à toutes les classes de la société les couleurs les plus vives, depuis celles que l'on fixe sur les tissus d'un prix élevé, jusqu'à celles des rubans de coton à dix centimes le mètre, qui figuraient à l'exposition de Londres (de 1862) (1).

Six mois environ après la publication du beau travail de M. Hofmann, c'est-à-dire le 8 avril 1859, MM. Renard frères et Franc, de Lyon, après avoir acheté d'un chimiste, M. E. Verguin (2), une modification apportée à la méthode de M. Hofmann, et trouvée en janvier 1859 pendant que M. Verguin était encore attaché à la maison Louis Raffard et Ce, de Lyon, prenaient un brevet d'invention pour la préparation et l'emploi de la *fuchsine*, NOUVELLE MATIÈRE COLORANTE ROUGE, obtenue en substituant seulement le bichlorure d'étain au bichlorure de carbone, mais en opérant *exactement* dans les mêmes conditions que le savant chimiste de l'Université de Londres.

Prenons maintenant par ordre chronologique chaque procédé breveté ou non pour obtenir le rouge d'aniline.

(1) ***Discours de M. Balard,*** à la séance solennelle des cinq Académies de l'Institut, le 14 août 1862 :

Influence que l'étude des sciences spéculatives a exercé sur les progrès récents de la chimie.

(2) M. Verguin (Emmanuel), ancien directeur de la fabrique d'acide picrique de Givray, près le péage de Roussillon, est mort à Hyères (Var), le 16 novembre 1864, d'une phthisie pulmonaire.

1858.

Le premier brevet qui se présente est le suivant. (*Voir la note n° 5, à l'appendice*).

APPLICATION INDUSTRIELLE DE L'ANILINE.

Procédé de MM. ROQUENCOURT *et* DOROT, *fabricants d'apprêts pour fleurs, rue de Tracy,* 9 *et* 11, *à Paris.*

(Brevet du 1er décembre 1858. — N° 38,939).

« Des études suivies d'expériences nous ont fait reconnaître que l'on peut retirer du principe colorant de l'aniline une matière éminemment propre à la préparation des fibres et autres substances de toute espèce employées pour la fabrication des fleurs artificielles.

« Nous avons découvert et obtenu ce composé colorant en oxydant l'aniline par l'acide chromique ; mais nous faisons observer que cette oxydation peut s'opérer à l'aide de tout autre agent oxydant ordinairement employé dans la chimie industrielle.

« L'aniline oxydée est donc une matière parfaitement applicable à la coloration et à la fabrication des fleurs en général, et que nous signalons au commerce et à l'industrie en vue des services qu'elle est appelée à rendre. C'est pourquoi nous en faisons l'objet d'une demande spéciale de privilége exclusif d'exploitation.

« Nous réservons évidemment, non-seulement tous les moyens d'obtenir ce nouveau produit chimique, mais aussi tous les procédés d'application et de coloration dont il est susceptible.

« Par exemple, nous pouvons charger préalablement d'aniline les fibres ou tissus qu'il s'agit de teindre, puis soumettre celle-ci, dans les pores mêmes de ces substances textiles, à un procédé choisi d'oxydation. »

Ce brevet a été pris par MM. Roquencourt et Dorot, sur le conseil et, dit-on, sous la dictée de M. Persoz,

le savant professeur du Conservatoire des arts et métiers.

Observations sur ce brevet. — « La production du rouge d'aniline au moyen des agents oxydants employés dans la chimie industrielle n'a pas besoin de démonstration. L'acide nitrique, le nitrate de mercure, l'acide arsénique, etc., donnent évidemment du rouge, et l'emploi de ces agents a été successivement breveté, le nitrate de mercure par Gerber-Keller, l'acide nitrique par Depouilly, l'acide arsénique par Medlok et Girard et De Laine, après avoir été brevetés antérieurement et d'une manière générale par MM. Roquencourt et Dorot. »

MM. Louis Raffard, aidés des expériences précises de M. Duprey, chimiste, expériences dûment constatées par M. Delvaux, chimiste attaché au bureau des essais de l'École des mines de Paris, se sont assurés que l'acide chromique est aussi un agent producteur du rouge, ce que ses propriétés oxydantes permettaient de penser *à priori*; ils ont voulu prouver seulement la possibilité de produire du rouge d'aniline au moyen de l'acide chromique sans s'inquiéter de la question de rendement. Le dosage suivant qu'ils ont indiqué permet donc de former du rouge en assez grande quantité pour que, par un traitement convenable on puisse l'isoler et le purifier facilement. Voici comment M. Duprey a opéré :

Il prend :

Aniline.	116 gr.
Acide chromique.	32

« On dissout cet acide chromique dans 100 grammes d'eau; la dissolution est alors versée avec précaution dans l'aniline en agitant le liquide et en évitant de trop élever la température. Lorsque tout l'acide est versé, on a une masse pâteuse, noire, bleuâtre, qui, chauffée à 110 degrés pendant deux à trois heures, dans un tube de fer, au bain d'huile, constitue la matière brute d'où nous retirons le rouge ; pour cela, nous mélangeons simplement le produit retiré du tube avec une certaine quan-

tité de pierre ponce pilée, et nous extrayons le rouge en faisant bouillir avec de l'eau pure. Après une ébullition suffisante, on filtre; la liqueur est colorée en rouge fuchsine, où l'on peut déjà teindre; seulement, comme la couleur est un peu fauve, on précipite la matière colorante soit par le tannin, soit par le chlorure de sodium. Le précipité lavé et redissous dans l'alcool donne à la teinture des nuances assez pures pour que le doute sur la préparation du rouge à l'acide chromique ne soit pas possible.

« On peut faire d'ailleurs une expérience plus simple et très-rapide qui arrive au même résultat.

« En faisant bouillir avec trois litres d'eau pure, pendant une demi-heure, le mélange d'acide chromique dilué et d'aniline indiqué plus haut, en ayant soin de remplacer l'eau au fur et à mesure qu'elle s'évapore, et en empêchant la masse de s'attacher aux parois de la capsule pour éviter qu'elle ne brûle, on voit peu à peu la couleur rouge se former et, après filtration, la liqueur peut servir à la teinture. Il est évident que la teinte ne peut être belle, puisqu'il n'y a pas d'épuration, mais on peut déjà voir qu'elle est due au rouge produit par la réaction de l'acide chromique sur l'aniline; il est évidemment identique à la fuchsine puisque l'ammoniaque le décolore et qu'une addition d'acide acétique le fait reparaître. »

Les expériences de M. Félix Duprey remontent à l'année 1864-1865, — et celles de M. Delvaux sont datées du 29 avril 1865. — Elles ont été faites pour démontrer que le brevet de MM. Roquencourt et Dorot, aujourd'hui dans le domaine public, permettait de fabriquer du rouge d'aniline par l'emploi de l'acide chromique.

(Voir à l'*appendice*, la note nº 6, donnant le procès-verbal des expériences de M. Delvaux, à ce sujet).

1859.

PRÉPARATION ET EMPLOI DE LA FUCHSINE, NOUVELLE MATIÈRE COLORANTE ROUGE.

Procédé de M. VERGUIN (1).

(Brevet d'invention pris aux noms de MM. Renard frères, de Lyon, le 8 avril 1859, n° 40,635. — Patente anglaise, n° 921, du 12 avril 1859 — Patente anglaise, n° 2,461, du 27 octobre 1859. — Patente anglaise, n° 2,694, du 20 novembre 1859).

(Ces trois patentes anglaises ont été prises sous le nom de M. R. Brooman, agent de brevets, à Londres. Elles ont eu pour but de faire breveter en Angleterre, les différents agents chimiques mentionnés dans les certificats d'additions de MM. Renard frères.)

Cette matière colorante rouge, que MM. Renard désignent sous le nom de *fuchsine* à cause de sa ressemblance à la couleur de la fleur de fuchsia, est préparée par eux de la manière suivante : ils chauffent à l'ébullition un mélange d'aniline et de bichlorure d'étain anhydre, en maintenant cette ébullition pendant quinze à vingt minutes.

« Le mélange jaunit d'abord, se fonce, devient rougeâtre, puis enfin finit par se transformer en un beau rouge ; à ce moment, on la verse pendant qu'elle est encore liquide dans de l'eau, et on porte le tout à l'ébullition, on retire du feu, on laisse reposer un instant pour que les matières solubles se déposent, puis on filtre à chaud, et on épuise le résidu par de nouvelles ébullitions avec de l'eau.

« La liqueur filtrée contient la matière colorante en dissolution ; pour la séparer, on met à profit la propriété qu'elle a d'être insoluble dans les dissolutions salines, en ajoutant à cette liqueur les sels solubles à l'état solide : le chlorure de sodium, le tartrate neutre de soude, et beaucoup d'autres ; le sel se dissout et la matière colo-

(1) Le procédé de M. Verguin a été acheté par la maison Renard frères, 300,000 francs, payables en 15 ans par annuité de 20,000 fr.

rante se dépose à l'état solide; on la sépare par décantation ou filtration.

« Pour l'employer, on la fait dissoudre dans l'eau, et l'on teint avec ce bain, sans mordant, ou en employant les mordants ordinaires de la teinture, acides ou salins, à l'exception, toutefois, des acides minéraux qui altèrent la couleur.

« On obtient également une couleur rouge en faisant réagir les chlorures métalliques anhydres sur l'aniline, entre autres le bichlorure de mercure, le perchlorure de fer, le protochlorure de cuivre. Par cette description, nous entendons donc nous réserver la propriété :

« 1° De la production de cette nouvelle matière colorante obtenue en faisant réagir sur l'aniline certains chlorures métalliques anhydres, et spécialement le bichlorure d'étain;

« 2° De l'application de cette matière colorante à la coloration par teinture ou impression de toutes les substances textiles, soie, laine, coton et fil, de plus des peaux et des plumes. »

Première addition à ce brevet — du 1er octobre 1859.

Dans le brevet principal nous avions signalé seulement l'emploi de certains chlorures métalliques anhydres avec l'aniline; nous avons reconnu depuis qu'en faisant réagir l'hydrate de bichlorure d'étain sur l'aniline, on obtenait également la même matière rouge.

Voici la manière d'opérer :

On mélange l'aniline avec l'hydrate de bichlorure d'étain (oxymuriate d'étain du commerce), et l'on chauffe ce mélange dans un appareil distillatoire pour recueillir les portions d'aniline volatilisées. L'ébullition est maintenue jusqu'à ce que la masse soit devenue rouge, ce qui exige plus de temps qu'en employant le bichlorure d'étain anhydre.

La masse rouge ainsi obtenue est alors traitée par l'eau bouillante; on filtre, et l'on obtient une liqueur brune; pour développer la couleur rouge qui y existe,

on y ajoute un des sels suivants : carbonates et bicarbonates à base alcaline ou terreuse, phosphates neutres à base alcaline, pyrophosphates à base alcaline, acétates à base alcaline, fuchsiates à base alcaline. Par l'action de ces sels, la liqueur devient d'un beau rouge et peut être employée comme celle décrite au brevet principal.

Deuxième addition au même brevet — du 19 *novembre* 1859.

MM. Renard frères indiquent comme agents variables pouvant être substitués aux réactifs déjà cités les substances suivantes :

Le protosulfate d'étain (sulfate stanneux).
Le bisulfate d'étain (sulfate stannique).
Le protosulfate de mercure (sulfate mercureux).
Le deutosulfate de mercure (sulfate mercurique).
Le protonitrate de mercure (nitrate mercureux).
Le deutonitrate de mercure (nitrate mercurique).
Le nitrate d'argent (nitrate argentique).
Le chlorure titanique.
Le bifluorure d'étain (fluorure stannique).
Le bifluorure de mercure (fluorure mercurique).
Le bibromure d'étain (bromure stannique).
Le bibromure de mercure (bromure mercurique).
L'iodure d'étain (iodure stannique).

Ces sels doivent être employés à l'état solide.

« La matière ainsi obtenue paraît identique à celle décrite au brevet principal, car elle a les mêmes propriétés, la masse se dissout facilement dans l'alcool, l'esprit de bois, l'acide acétique. Elle se dissout aussi, mais en moins grande quantité, dans l'eau ; la solution aqueuse obtenue à l'ébullition abandonne par le refroidissement la matière colorante à l'état de petits cristaux verts ayant un reflet métallique. Ces cristaux se dissolvent dans l'alcool ; leur solution alcoolique mélangée avec le double du volume d'éther dépose la matière colorante.

« La couleur est détruite par les acides minéraux ; elle est rétablie par les alcalis en saturant l'acide.

« Nous entendons breveter toute matière rouge obtenue avec l'aniline et un sel métallique quelconque qui présenterait les caractères ci-dessus. »

Troisième addition au même brevet — du 26 novembre 1859.

MM. Renard ajoutent par le présent certificat d'addition les agents suivants à ceux déjà cités :

Le nitrate de peroxyde de fer (nitrate ferrique).
Le nitrate d'urane (nitrate uranique).
Le chlorate de mercure (chlorate mercurique).
Le bromate de mercure (bromate mercurique).
L'iodate de mercure (iodate mercurique).

On opère comme il est dit au brevet d'invention et dans les deux additions précédentes.

Cette matière se fixe sur le coton huilé, c'est-à-dire sur le coton qui a subi les apprêts employés dans la teinture en rouge turc.

Nous signalons ce fait sans entendre le breveter.

Quatrième addition au même brevet — du 17 décembre 1859.

Nous avons indiqué dans notre brevet et dans les additions précédentes : 1° le produit nouveau, c'est-à-dire la matière colorante rouge que, les premiers, nous avons extraite de l'aniline; 2° le procédé générique à l'aide duquel nous avons obtenu le produit nouveau.

Tous les procédés que nous avons indiqués depuis ne sont que les dérivés du procédé primitif, lequel consiste à chauffer à 200 degrés environ la substance appelée aniline avec certains composés chimiques aussi exempts d'eau que possible; nos additions successives ne changent rien aux manipulations primitives; elles indiquent seulement d'autres corps qui, employés de cette manière, c'est-à-dire de la manière décrite ci-dessus et dans le brevet, donnent le composé nouveau, soit le rouge d'aniline. Il en est de même des nouveaux composés que

nous allons indiquer ici, étant bien entendu que, quelles que soient les manipulations effectuées, quels que soient les corps employés, nul ne peut fabriquer la matière rouge extraite par nous de l'aniline, sans porter atteinte à notre droit d'inventeur, qui a pour base première, pour but exclusif et pour résultat définitif, non pas un procédé ni une substance quelconque, mais bien la nouvelle matière colorante rouge, produit de nos travaux.

« La présente addition a pour objet deux nouveaux composés que nous venons de trouver; ces deux composés étant chauffés, comme nous l'avons dit précédemment pour les autres agents, avec l'aniline, produisent aussi la matière colorante nouvelle. Ces corps sont le *sesquichlorure de carbone* et l'*iodoforme*. Voici comment nous opérons : Nous mettons dans un vase 3 parties d'aniline et 2 parties d'un des composés ci-dessus (ces proportions ne sont pas rigoureusement indispensables, mais ce sont celles qui nous ont donné le meilleur résultat), et nous portons le mélange à l'ébullition; les mêmes phénomènes que nous avons décrits précédemment se produisent et dans le même ordre; le mélange jaunit, brunit et finit par devenir tellement foncé, qu'en masse il paraît noir et opaque; mais placé en couches minces entre l'œil et la lumière, il est transparent et d'un beau rouge.

« La masse refroidie, bouillie avec de l'eau, donne une solution d'un beau rouge; celle-ci est précipitée par tous les sels que nous avons cités dans le brevet et dans les additions précédentes, parce que la matière colorante est insoluble dans beaucoup de solutions salines; la masse se dissout également et en bien plus grande quantité dans l'alcool, l'esprit de bois (alcool méthylique) et dans l'alcool acétique.

« La solution alcoolique est précipitée par l'éther; les acides s'unissent à la matière colorante nouvelle et forment des solutions incolores; les alcalis rétablissent la couleur en saturant l'acide.

« Les alcalis en excès pourraient la détruire complétement au bout d'un temps plus ou moins long.

« On voit donc clairement que, quelles que soient les

substances que nous faisons réagir sur l'aniline, la matière colorante rouge nouvelle se produit toujours. Aussi, si parmi les nombreux composés que nous avons indiqués comme pouvant produire cette matière colorante nouvelle, il en est qui, soit par leur rareté, soit par leur prix élevé, ne puissent pas être employés dans l'industrie, nous ne les avons signalés que pour bien établir la nouveauté de notre invention, et toutes les ressources ou tous les moyens qu'on peut employer comme similaires ou analogues de notre procédé. »

Cinquième addition au même brevet — du 14 février 1860.

« Dans notre brevet d'invention et les additions que nous avons successivement faites, nous avons fait connaître un produit nouveau, une matière colorante rouge que nous obtenons avec l'aniline. Nous avons, de plus, indiqué les divers agents ou séries d'agents chimiques qui peuvent, étant chauffés avec l'aniline, engendrer cette matière colorante rouge que nous avons désignée par le nom de fuchsine ou de rouge d'aniline. En général, ces agents sont de ceux que les chimistes désignent par la qualification d'agents oxydants, chlorurants, bromurants, etc.

Nous avons aussi, sans y insister, constaté que la nouvelle matière colorante possède les propriétés des bases en établissant que les acides changent sa couleur, et que les alcalis la rétablissent en saturant l'acide.

Nous ajoutons aujourd'hui :

1° *Que la matière colorante rouge est identique, quel que soit le procédé à l'aide duquel nous l'obtenons, avec l'aniline;*

2° Que la matière colorante rouge est accompagnée, dans la plupart des cas, si ce n'est dans tous, d'une matière colorante violette que nous sommes parvenus à isoler de celle-là;

3° Que la matière colorante rouge ou fuchsine est une base capable de former avec la plupart des acides des combinaisons salines dont les dissolutions, dans des vé-

hicules appropriés, sont tantôt rouges, tantôt d'une nuance un peu violette;

4° Que l'acide chlorhydrique forme, en dissolvant la fuchsine, suivant la quantité d'acide employé, soit une dissolution rouge, soit une dissolution jaune;

5° Que l'acide sulfureux décolore peu à peu et complètement les dissolutions étendues de rouge d'aniline;

6° Que la formule et l'équivalent de la base rouge sont représentés par :

$C^{24}H^{10}Az^2O^2$. Ceci est établi par les analyses et les dosages donnés tout au long dans ledit certificat d'addition, et sur lesquels, dans le livre 7, nous aurons à revenir.

Ce certificat se termine ainsi :

« La *fuchsine* est donc un composé chimique défini, une *base rouge*, dont tous les sels à acides incolores, à l'état hydraté ou dissous, sont colorés en rouge ou en violet; la base hydratée est rouge; à l'état anhydre, elle est d'un vert très-beau, à reflet éclatant. Son équivalent, fixé par le chlorhydrate et le chloroplatinate, est représenté par la formule $C^{24}H^{10}Az^2O^2$, et par le nombre 198. »

12 AVRIL 1859, patente anglaise, n° 921, de MM. RENARD frères, de Lyon.

PRÉPARATION DU ROUGE D'ANILINE.

Procédé de M. WILLIAMS (C. H. GRÉVILLE).

(Patente anglaise, n° 1,000, du 30 avril 1859) (1).

M. Williams a proposé l'emploi du *permanganate de potasse* pour obtenir avec les sels d'aniline et les sels des homologues de cette base, du violet d'aniline, qu'il a nommé *aniléine*, et du *rouge d'aniline*

Nous décrirons aux couleurs violettes le procédé de M. Williams.

Quant au rouge d'aniline, la patente dit :

« Dans la réaction de l'hypermanganate de potasse sur

(1) *Repertory of Patent. Invent.* Janvier 1860, p. 70.

un sel d'aniline, il se forme, outre l'aniléine précipitée, une seconde matière colorante *qui reste en dissolution* et qui teint la fibre textile, surtout la soie, en *rouge carminé* ou *rouge écarlate*.

PRÉPARATION DE ROSÉINE D'ANILINE.

Procédé de M. PRICE (D. S.).

(Patente anglaise, n° 1238, du 25 avril 1859. Le brevet d'invention français a été pris le 12 novembre 1859, sous le n° 42,827).

M. Price décrit, dans sa patente anglaise, la préparation de trois nuances dérivées de l'aniline, qu'il nomme *violine*, *purpurine* et *roséine ;* ces trois nuances s'obtiennent de la même manière; leur préparation repose sur l'oxydation du sulfate d'aniline impur (sulfate d'aniline, de toluidine et de cumidine) au moyen du *peroxyde de plomb* (oxyde puce).—Suivant les proportions employées, on obtient les trois nuances ci-dessus. — Nous décrirons la préparation des deux premières dans l'histoire des couleurs violettes.

Quant à la *roséine*, qui n'est autre chose que du rouge d'aniline, M. Price la prépare de la manière suivante :

On prend 1 équivalent d'aniline du commerce, 1 équivalent d'acide sulfurique étendu de 20 parties d'eau, et on fait bouillir quelque temps avec 2 équivalents de peroxyde de plomb. Les proportions sont en poids : 4 aniline, 2 acide sulfurique, 10 peroxyde de plomb et 80 eau. On filtre la solution rose, on la concentre par l'ébullition pour séparer les impuretés résineuses, et on filtre de nouveau. La liqueur est prête pour la teinture.

D'après M. Price, presque toute l'aniline est décomposée dans cette réaction.

D'après M. E. Kopp, « on serait porté à croire que dans cette opération, où l'on opère avec du sulfate d'aniline neutre, en présence de 2 équivalents de peroxyde de plomb, dont la moitié réduite à l'état d'oxyde de plomb suffit pour saturer tout l'acide sulfurique du sulfate d'aniline, il devrait, au contraire, se dégager plus facilement

de l'aniline que dans la préparation de la *violine* et de la *purpurine*. Pour qu'il n'en fût pas ainsi, il faut admettre que l'aniline libre peut réagir sur le peroxyde de plomb.

« Il est, en effet, très-possible que la roséine, ou en d'autres termes le rouge d'aniline, pourrait être obtenu en chauffant simplement l'aniline anhydre avec le peroxyde de plomb sec. »

(Voir le brevet du 6 février 1860, de MM. De Laire et Girard.)

ANILINE, ACIDE PYROLIGNEUX ET ACIDE CHLORHYDRIQUE.

Procédé de M. HORACE KŒCHLIN (1).

(Septembre 1859).

Cet habile chimiste a observé qu'en traitant par un acide, l'acide chlorhydrique par exemple, un mélange d'aniline et d'acide pyroligneux brut, on obtient une matière d'un très-beau rouge, qui rappelle la fuchsine par ses caractères

Le goudron de bois donne le même résultat que l'acide pyroligneux brut ; l'acide acétique est, en conséquence, étranger à la réaction.

Cette observation de M. Kœchlin permet presque de supposer, dit M. E. Kopp (2), que les matières renfermées dans le goudron, aussi bien que dans l'acide pyroligneux, ne sont pas indispensables pour la transformation de l'aniline en matière colorante rouge, et que cette transformation pourrait être opérée en chauffant à une température convenable le chlorhydrate d'aniline soit pur, soit contenant un excès d'aniline, soit renfermant un excès de gaz chlorhydrique.

Nous verrons plus loin que M. Delvaux a réalisé cette pensée de M. E. Kopp.

(1) *Répert. de Chimie appliquée.* Sept. 1859, page 404.

(2) Préparation des mat. color. artif. au moyen de l'aniline, par E. Kopp. — *Moniteur scientifique.* 15 oct. 1860, 92e livraison, p. 975.

1er OCTOBRE 1859. — *Première addition* de MM. RENARD frères. — (Emploi de l'*oxymuriate d'étain* du commerce).

PRÉPARATION DU ROUGE D'ANILINE PAR LE NITRATE MERCUREUX.

Procédé de M. DURAND.

(Paquet cacheté déposé le 23 octobre 1859, au nom de M. Albert Schlumberger, à la Société industrielle de Mulhouse) (1).

M. Schlumberger décrit en ces termes la transformation de l'aniline en matière colorante rouge, au moyen du nitrate de mercure, d'après le procédé de M. Durand :

« Je me suis appliqué à trouver un procédé plus facile et plus avantageux que celui de MM. Franc et Renard, pour produire cette riche matière rose dérivée des huiles de goudron ; et, pour cela, après avoir essayé toute sorte d'oxydants, j'ai trouvé que rien ne va mieux que le nitrate neutre de mercure. A cet effet, je fais un mélange de :

Aniline anhydre.	100 part.
Nitrate neutre de mercure (Hg^2O, $AzO^5 + 2HO$).	60

puis je porte le mélange à l'ébullition dans un matras en verre bien sec. Peu à peu la masse change de couleur, devient brune, et il arrive un moment où le tout se transforme en un liquide d'un beau rouge. L'opération est terminée, et l'on retire du feu lorsqu'on aperçoit que la matière en ébullition se boursoufle et qu'il commence à s'en dégager quelques vapeurs jaunâtres.

« On jette ensuite la matière obtenue dans deux à trois fois son volume d'eau bouillante pour faire un premier lavage ; on décante cette première eau, qui contient une eau salie par les huiles qui ne se sont pas complétement métamorphosées en rouge ; puis on reprend toute la masse résineuse par de l'eau, et l'on fait bouillir.

« Alors toute la beauté de la couleur se développe dans le bain qui en résulte, et, après une ébullition suffisante

(1) *Bulletin de la Société industrielle de Mulhouse*. Mars 1860, p. 170.

pour cette extraction, on reprend encore le résidu par une masse d'eau égale à la précédente, et l'on fait la troisième décoction, qui peut servir comme la seconde.

« Après ces opérations, il ne reste plus rien dans les résidus, qu'une couleur brune violacée, impropre jusqu'à présent à la teinture. — L'avantage qu'on trouve à employer le nitrate de mercure consiste en ce que cet oxydant, en se réduisant, laisse au fond des vases qui servent à la préparation de la fuchsine un culot de mercure métallique équivalent à la quantité du sel employé, de manière qu'en le recueillant on peut le faire servir indéfiniment, en le transformant en nitrate après chaque opération.

« Le nitrate d'argent peut aussi, en se réduisant comme le sel de mercure, transformer l'aniline en fuchsine. — Le procédé est d'une réussite si régulière, que l'on peut confier l'opération à l'homme le moins exercé dans ce genre de préparations.

« Je cite encore comme bon oxydant (?) de l'aniline, le bichlorure de mercure mélangé d'amalgame d'étain; il se forme du chlorure d'étain anhydre qui, en naissant, transforme l'aniline en fuchsine. »

---

27 octobre 1859. — Patente anglaise, n° 2461, prise par MM. Renard frères, sous le nom de M. R. Brooman, agent de patentes.

(*Repertory of Patent. Inventions.* Août 1860).

PRÉPARATION D'UNE NOUVELLE COULEUR APPELÉE AZALÉINE (1).

Procédé de M. Gerber-Keller.

(Brevet d'invention du 29 octobre 1859, n° 42,621. — Patente anglaise n° 2,746, du 3 décembre 1859, prise par C.-L. Smith, agent de brevets.

Cette couleur est rose ou mauve, et a son application par toutes les méthodes de teinture et d'impression, sur

(1) L'*azaléine*, pour laquelle M. Gerber-Keller a pris un brevet le 29 octobre 1859, a été découverte par M. Durand dans le courant de

toutes espèces de fibres organiques, à l'état brut ou façonné, c'est-à-dire à l'état de filaments, de flocons ou de fils, tissus, papiers quelconques. Cette couleur, appelée *azaléine* par M. Gerber-Keller, pour rappeler la coloration des *azalées* qu'elle communique aux tissus, se prépare de la manière suivante :

On prend le produit commercial connu sous le nom d'aniline, et on le traite sous l'influence de la chaleur et dans des proportions convenables, par les sels énumérés ci-après. Ces sels peuvent être employés à l'état cristallisé ou en dissolution dans l'eau ou tout autre dissolvant. Ces sels sont les suivants :

1° Les sels formés par les oxacides de l'azote (acides azotique, hypoazotique, azoteux), et les oxydes métalliques.

2° Les sels formés par les oxacides du soufre (acides sulfurique, sulfureux, etc.), et les oxydes métalliques.

3° Les sels formés par les oxacides du chlore, de l'iode et du brome (acides perchlorique, chlorique, iodique et bromique), et les oxydes métalliques.

Première addition au brevet principal (du 29 octobre), *de M.* Gerber-Keller.

(Certificat en date du 17 décembre 1859).

« Cette addition complète provisoirement le nombre des matières susceptibles de produire l'*azaléine*, en les faisant réagir à l'aide d'une température plus ou moins élevée, sur l'aniline, ses congénères et les sels que ces corps forment avec les oxacides et les acides organiques.

« Les congénères de l'aniline sont les corps qui, soumis aux mêmes réactions chimiques, produisent également les couleurs rouge, rose et mauve. Ces corps se trouvent

septembre de la même année, alors qu'il était chimiste de MM. Renard frères et Franc. C'est M. Schlumberger qui s'était chargé de vendre le procédé de M. Durand et de déposer en son nom une note cachetée à la Société industrielle de Mulhouse.

dans les groupes suivants, d'après les théories chimiques de Gerhardt et Laurent.

« 1° Groupe phénique ; 2° groupe naphtalique ; 3° groupe indigotique ; 4° groupe salicique ; 5° la quinoléine et ses combinaisons avec le méthyle et l'éthyle, et tous les corps des divers groupes qui renferment 12 à 18 atomes de carbone.

« Les substances à faire réagir sur l'aniline et ses congénères, sont :

« 1° Les sels formés par les acides du phosphore et les oxydes métalliques.

« 2° Les sels formés par les acides de l'arsenic et les oxydes métalliques.

« 3° Les sels formés par l'acide chromique et les oxydes métalliques.

« 4° Les sels formés par l'acide ferrique et les oxydes métalliques.

« 5° Les sels formés par les acides du manganèse et les oxydes métalliques.

« 6° Les sels formés par les acides de l'antimoine et es oxydes métalliques.

« 7° Les oxydes métalliques enfin, susceptibles de produire les réactions ci-dessus indiquées, seuls ou en présence des acides organiques ou inorganiques.

« 8° L'acide azotosulfurique et ses combinaisons avec les bases.

« En conséquence, je réclame comme ma propriété exclusive, la préparation de l'*azaléine* par les oxacides, les oxydes et les oxysels, réagissant sur l'aniline et ses congénères et leurs sels, et son application, tel que cela est stipulé dans mon brevet principal. »

Deuxième addition au même brevet.

(Certificat d'addition du 7 septembre 1860).

« Pour la préparation de l'azaléine, voici le procédé que l'expérience m'a indiqué comme étant le meilleur, et donnant des résultats très-satisfaisants, tant sous le

rapport de la manipulation, que sous celui de la richesse et de la beauté que l'on obtient.

« Dans une capsule ou tout autre vase convenable, j'introduis, par exemple, 1 kilogramme d'aniline. Je chauffe au bain-marie à la température de 100°; j'ajoute peu à peu, en agitant continuellement, 600 à 700 grammes de nitrate mercurique sec, et je maintiens la température de 100° pendant 8 à 9 heures. Au bout de ce temps la masse est devenue d'un beau rouge violacé ou rose, et par le refroidissement elle est d'une consistance sirupeuse très-épaisse.

« Il suffit alors de laver ladite masse colorante plusieurs fois avec de l'eau pour la débarrasser du nitrate de mercure en excès et d'en extraire la matière colorante par l'eau, l'alcool, l'acide acétique, ou tout autre dissolvant, pour l'appliquer à la teinture et à l'impression.

« Si l'opération a été bien conduite et si l'on a opéré sur des matières pures, le dissolvant ne doit laisser d'autre résidu que le mercure métallique. En résumé, et suivant les stipulations de mon brevet principal du 29 octobre 1859 et de ma première addition du 20 décembre 1859, je réclame comme ma propriété exclusive la préparation de la matière colorante, dite azaléine, obtenue par les oxysels, les oxacides et les oxydes métalliques, susceptible de produire cette matière colorante, rose ou mauve, en réagissant sur l'aniline, ses congénères ou leurs sels, sous l'influence de la chaleur; plus l'application de cette couleur à la teinture, à l'impression et à la coloration en général. »

Vingt jours après la prise du brevet principal de M. Gerber-Keller, c'est-à-dire *le* 19 *novembre* 1859, MM. Renard frères prenaient leur deuxième certificat d'addition, dans lequel ils revendiquaient l'emploi :

1° Des sulfates d'oxydes métalliques (étain et mercure).

2° Des nitrates d'oxydes métalliques (étain, mercure et argent).

Le 26 *novembre* 1859, MM. Renard frères prenaient leur troisième certificat d'addition, revendiquant l'emploi :

1° Des nitrates de fer et d'urane.

2° Des chlorate, bromate et iodate de mercure.

Le même jour où M. Gerber-Keller prenait son premier certificat d'addition, c'est-à-dire le 17 décembre, MM. Renard prenaient leur quatrième certificat d'addition pour l'emploi du *bichlorure de carbone* et de l'*iodoforme*.

---

20 NOVEMBRE 1859 (n° 2694).— Patente anglaise de MM. RENARD frères, prise par M. BROOMAN, agent de patentes.

ROUGE D'ANILINE OBTENU PAR L'ACTION DE L'IODE OU DES IODURES.

Procédé de M. GERBER-KELLER, *patenté sous le nom de M.* C.-L. SMITH (1), *agent de brevets.*

(Patente du 3 décembre 1859, n° 2746).

M. C.-L. Smith, agent de patentes, annonce qu'il prend cette patente pour un procédé *qui lui a été communiqué* (par qui, nous n'en savons rien). Il décrit ce procédé dans les termes suivants :

« On a déjà employé divers agents chimiques pour produire une couleur rouge avec l'aniline, la toluidine, la cumidine et autres substances qu'on obtient des huiles du goudron de houille et autres substances analogues, mais on n'a pas encore essayé l'*iode et ses composés.*

« Quand on sert de l'iode, la proportion est de 2 parties d'aniline pour 1 d'iode, mais ce réactif développe plus ou moins la couleur rouge, suivant la quantité qu'on emploie.

« Si c'est le bi-iodure de mercure ou une combinaison de l'iode avec quelque autre substance, il convient d'user d'une plus forte proportion de cette combinaison.

« Le mélange d'aniline et d'iode ou du composé d'iode

(1) Procédé décrit dans le *Newton London Journal of Arts and Sciences*, du mois d'août 1860.

Le *Technologiste*, février 1861, p. 242.

est chauffé et porté à la température de l'ébullition dans un digesteur en métal émaillé jusqu'à ce qu'il passe par les différentes nuances de brun, de rouge sombre, et enfin acquière une belle couleur rouge vif. Ce résultat peut être facilité par l'addition d'une petite quantité d'acide chlorhydrique au mélange.

« Pour obtenir cette couleur sous une forme propre à l'industrie, on la jette dans l'eau chaude et on la fait bouillir à plusieurs eaux jusqu'à ce que tout à peu près soit dissous. On filtre la dissolution, on laisse refroidir la liqueur et la majeure partie de la matière colorante se dépose. Ce qui reste en solution est précipité par une addition.

« Le pourpre ou le violet d'aniline peuvent être convertis en *couleur rouge* par l'addition d'une petite quantité d'iode ou d'un iodure métallique en poudre, par exemple, le bi-iodure de mercure. La proportion de l'iode ou du composé iodé qu'on ajoute pour cet objet doit dépendre de l'intensité de la couleur de la matière pourpre ou violette. »

EMPLOI DE L'ACIDE ARSÉNIQUE.

Procédé de M. HILLMAN (1) *ou* HEILMANN.

(Patente du 10 décembre 1859. — N° 2800).

M. Hillman, ou Hilman ou Heilmann serait le premier qui ait songé à employer l'acide arsénique pour trans-

(1) *Moniteur scientifique* du Dr Quesneville. T. 7, p. 214.

Rapport de M. Hofmann, p. 127.

D'après ce rapport, la patente Heilmann ne serait autre que la traduction du brevet français de M. Gerber-Keller.

M. Hofmann s'exprime ainsi :

« M. Gerber-Keller (Heilmann, en Angleterre) a décrit, comme générateurs du rouge d'aniline, tous les sels métalliques des oxacides de l'azote, du soufre, du chlore, du brome, de l'iode, du phosphore, de l'arsenic, du chrome, etc., etc. »

..... Le blâme que jette M. Hofmann sur cette patente, ne peut que s'appliquer à Heilmann, puisque celle de M. Gerber-Keller est du 3 décembre 1859 (?)

former l'aniline en fuchsine et qui ait fait breveter en Angleterre l'emploi de cet acide.

1860.

Procédé de M. Henry Medlock (1), *de Londres.*

(Patente anglaise, n° 126, du 18 janvier 1860).

« Je mêle, dit M. le docteur Medlock dans sa patente, de l'aniline avec de l'acide arsénique sec et je laisse le mélange reposer pendant quelque temps, ou j'accélère l'opération en chauffant le mélange vers son point d'ébullition, jusqu'à ce qu'il prenne une riche couleur pourpre ; alors je le mêle avec de l'eau bouillante et je laisse le tout à refroidir. Une fois froid, je le filtre ou je le décante. La solution aqueuse qui passe à travers le filtre contient une matière colorante rouge ou teinture, tandis qu'une substance goudronneuse reste sur le filtre. Cette dernière substance, dissoute dans l'alcool, le méthylène ou quelque autre esprit convenable, fournit une teinture pourpre. Ces dissolutions de matières colorantes peuvent être employées de suite pour teindre, concentrées ou diluées en raison de la teinte demandée. Le mélange d'aniline et d'acide arsénique, après avoir été chauffé, peut être laissé à refroidir, et alors il forme une pâte qui se conserve. Quand vient le moment de l'employer, on mélange cette pâte avec de l'eau bouillante, et l'on procède ainsi qu'il a été dit plus haut. J'ai trouvé que la proportion de 2 parties, en poids, d'aniline contre 1 partie, en poids, d'acide arsénique, produisait un bon résultat; mais je ne me renferme pas dans cette proportion, car elle admet des variations. L'objet de ma demande est la fabrication ou la préparation des couleurs, pour teinture rouge ou pourpre, en traitant l'aniline par l'acide arsénique, ainsi que cela a été décrit ci-dessus. »

Le docteur Medlock céda son intérêt dans la *découverte* à M. Hands, de Coventry, moyennant 150 liv. st. (environ

(1) Extrait du jugement rendu en cour de Chancellerie le 14 janvier 1865. — Jugement traduit de l'anglais par M. Sydney-Langlois.

3,800 fr.), et MM. Simpson, Maule et Nicholson, chimistes-manufacturiers (*Atlas Works, Borough-road; Newington*), furent, dans le cours de l'année 1860, les cessionnaires de M. Hands, de Birmingham, pour le procédé du docteur Medlock.

Le brevet de M. Medlock a été mis dans le domaine public le 14 janvier 1865 par un jugement de la cour de Chancellerie anglaise, à l'occasion d'un procès intenté par la maison Simpson, Maule et Nicholson contre M. Holliday, chimiste-manufacturier à Hudderfield, et que ce dernier a gagné. Depuis cette date, tout le monde peut, en Angleterre, fabriquer du rouge d'aniline par l'acide arsénique (1).

A propos du brevet de M. le docteur Medlock, faisons remarquer que ce brevet a été rendu public en Angleterre (2) dans les premiers jours de mai 1860.

Dans ce même mois de mai (5 mois après Medlock), MM. Girard et De Laire prennent leur brevet pour la préparation du rouge d'aniline par l'acide arsénique.

En octobre 1859, M. Gerber-Keller brevetait déjà les oxacides de l'arsenic.

Enfin, M. Medlock prend, le 10 septembre 1860, un brevet d'importation en France. Mais comme le délai légal pour l'importation était expiré, le procédé de M. Medlock tombait *forcément* en France dans le domaine public.

ANILINE ET ACIDE AZOTIQUE.

Procédé de MM. Lauth *et* Depouilly.

(Patente anglaise, n° 176, du 24 janvier 1860, prise par E.-J Hughes, agent de patentes).

Dans le *Repertory of Inventions*, M. E.-J. Hughes annonce *qu'il a reçu communication* de MM. Lauth et De-

(1) Voir le nota précédent.

(2) En Angleterre, les patentes sont publiées sous forme de brochures qui *se vendent* à des prix plus ou moins élevés, suivant l'importance d'impression de la patente. — Rien de facile, par les agents de brevets français, que de se procurer en quelques jours telle patente imprimée que l'on désire.

pouilly, d'un procédé pour lequel il a pris une patente.

Voici la traduction de ce procédé, qui devrait proprement être intitulé : *Traitement du nitrate d'aniline par l'aniline,* parce que pour réussir, il faut toujours opérer avec un excès d'aniline.

« On mélange dans un vase distillatoire convenable, de l'aniline avec de l'acide azotique de 1.360 de densité, dans la proportion de :

Aniline.	200 parties.
Acide azotique.	65

On chauffe au bain de sable de 150 à 160° C.; une partie de l'aniline distille avec l'eau de l'acide, et est réservée pour une opération ultérieure. — Quand toute l'eau a distillé, on fait bouillir le produit dans la cornue pendant 1 heure, au bout de laquelle il est converti en un sirop épais de couleur rouge foncé, qu'on introduit dans un autre vase avec une petite quantité d'eau, et neutralise par une solution de carbonate de potasse ; après quoi, on lave avec l'eau jusqu'à ce que celle-ci coule incolore ou légèrement rouge. Le produit séché pour en chasser l'eau est prêt à être livré au commerce ; mais, comme indépendamment de la matière colorante, il renferme encore une résine d'une couleur violet brunâtre, on le traite ainsi qu'il suit :

« On fait bouillir 20 parties d'eau, et on y ajoute 1 partie du produit, en continuant à faire bouillir jusqu'à ce que toute la résine ait été enlevée à la surface avec une écumoire ; on filtre alors la solution à travers le sable, et en refroidissant elle dépose une pâte verte à reflets métalliques, on décante l'eau qu'on peut employer de nouveau dans une opération suivante. La couleur rouge qui reste peut être employée seule à l'état ci-dessus, ou en solution dans les acides acétique, oxalique ou autre acide faible, ou bien dans l'alcool ou quelque autre dissolvant convenable. »

ANILINE ET ACIDE ARSÉNIQUE.

Procédé de M. NICHOLSON.

(Patente anglaise du 26 janvier 1860).

Le procédé de M. Nicholson, breveté quelques jours après celui de M. Medlock, repose sur l'emploi de l'acide arsénique hydraté.

MATIÈRE COLORANTE ROUGE OBTENUE PAR L'ACTION DE COMPOSÉS AMYLIQUES SUR L'ANILINE ET SES HOMOLOGUES (1).

Procédé de M. G. WILLIAMS, *de Glascow.*

(*Repertory of Pat. Inv.* Janvier 1860).

M. Williams opère, soit sur les alcaloïdes contenus dans le goudron de houille (aniline, xylidine, chinoline, toluidine, etc.), et extraits par les procédés décrits plus haut, soit sur les alcaloïdes obtenus par la distillation sèche de la quinine, cinchonine, strychnine et brucine, mélangées préalablement avec un excès de potasse ou de soude caustique sèches ou avec de la chaux sodée. On rectifie les bases brutes ainsi obtenues, et on les sépare en deux catégories, dont l'une contient celles dont le point d'ébullition est inférieur, et l'autre celles dont le point d'ébullition est supérieur à 177° C.

Cette dernière est mélangée dans un ballon surmonté d'un appareil condensateur, avec une combinaison amylique convenable, telle que l'iodure ou le sulfure d'amyle; on ajoute au mélange de l'eau et de l'ammoniaque en excès et on fait bouillir jusqu'à ce que le liquide oléagineux ait acquis une couleur bleue foncée, violette ou pourpre, et que la coloration n'augmente plus en intensité.

Les alcaloïdes dont le point d'ébullition est inférieur

(1) *Dingler's Polyt. Journ.* T. CLV, p. 208.
E. Kopp. Mémoire déjà cité.

à 177° sont également mélangés avec une combinaison amylique, mais le mélange est ensuite enfermé dans un vase clos et chauffé à environ 121° C. On y ajoute de l'eau et un corps oxydant, comme, par exemple, de l'oxyde de mercure ou un autre oxyde métallique capable de céder de l'oxygène aux alcaloïdes. On porte le tout à l'ébullition et on fait bouillir tant que la coloration augmente encore en intensité et en pureté de nuance; la liqueur prend successivement des teintes bleues, violettes et enfin pourpres.

Les matières colorantes ainsi préparées communiquent aux fibres textiles, et surtout à la soie, des couleurs très-vives et solides. Pour teindre, on dissout la matière colorante dans l'alcool et on ajoute à la solution une quantité d'eau suffisante pour obtenir un bain de la force voulue. On teint au bouillon.

Dans quelques cas, on mordance les fils ou tissus, pour modifier les nuances et les rendre plus solides. Pour l'impression, on dissout les matières colorantes dans l'alcool plus ou moins faible et on épaissit à l'albumine.

CRISTALLINÉINE.

Procédé de MM. De Laire *et* Girard.

(Brevet d'invention, du 6 février 1860, n° 43,809, pour *une matière tinctoriale*).

L'invention consiste dans la préparation d'une nouvelle matière tinctoriale donnant des nuances bleu violacé, *rose*, et chair de saumon, et que les inventeurs appellent *cristallinéine.*

Pour obtenir cette matière, on oxyde l'aniline ou *cristallin* d'Unverdorben (d'où le nom de *cristallinéine*) au moyen d'oxydes métalliques, et spécialement par l'oxyde puce de plomb et le minium.

On chauffe jusqu'à l'ébullition des parties égales d'aniline et d'oxyde métallique; lorsque l'aniline est oxydée, on verse dans l'eau bouillante et on filtre.

La proportion d'oxyde métallique peut varier suivant la nuance à obtenir. Les inventeurs revendiquent, comme

leur propriété exclusive, 1° l'oxydation directe de l'aniline par les oxydes métalliques et *particulièrement par l'oxyde puce de plomb* et le minium.

2° L'application de ladite matière à la teinture des peaux, de la soie, de la laine, etc.

(Voir le procédé de M. Price, pour la *roséine* d'aniline, 25 mai 1859, p. 361.)

Dans une addition à ce brevet, prise le 8 mars de la même année, MM. De Laire et Girard spécifient d'une manière toute spéciale l'emploi de l'oxyde puce. Ils déclarent qu'ils ont eu surtout en vue de faire breveter l'emploi des combinaisons que forme l'oxygène avec tous les métaux ou métalloïdes et l'aniline.

---

14 FÉVRIER 1860. — *Cinquième addition* au brevet de MM. RENARD frères, du 8 avril 1859.

ANILINE ET ACIDE ARSÉNIQUE.

Procédé de MM. DE LAIRE *et* GIRARD (1).

(Brevet d'invention du 26 mai 1860, n° 44,958).

« On introduit dans un appareil distillatoire 12 parties d'acide arsénique, 12 parties d'eau, et lorsque l'hydra-

(1) La plupart des travaux sur les matières colorantes dérivées de l'aniline, qui ont donné lieu à des brevets d'invention, pris aux noms de MM. Girard et De Laire seuls, ont été faits dans le laboratoire de notre regretté maître, M. Pelouze, à la monnaie de Paris, sous ses yeux et, pour quelques-uns des procédés, sous sa direction.— La haute position scientifique qu'occupait M. Pelouze l'empêchait, on le comprend, de se mettre en nom dans les brevets de MM. Girard et De Laire, surtout en présence des nombreux procès suscités alors par les prétentions monopolisatrices des possesseurs de la fuchsine.

Le rôle important de M. Pelouze, à tous les points de vue, dans lesdits procédés (*surtout dans le procédé à l'acide arsénique*), ressort de diverses pièces que nous avons eues sous les yeux, et entre autres de l'acte de société de « *la Fuchsine*, » et des conventions intervenues entre MM. Girard et De Laire et MM. Renard frères et Franc, où les noms de MM. Pelouze père et fils figurent dans des conditions qui prouvent l'association réelle de M. Pelouze aux travaux de MM. Girard et De Laire.

tation de l'acide arsénique est complète, on ajoute 10 parties d'aniline. On agite de manière à mélanger parfaitement. La masse devient homogène, pâteuse et presque solide.

« On chauffe alors à un feu très-doux, de manière à élever la température graduellement. La masse devient liquide. L'appareil distille de l'eau, et seulement une très-petite quantité d'aniline, quand l'opération est bien conduite.

« A 120° C., une grande partie d'aniline est déjà transformée en matière colorante ; il faut avoir soin de maintenir quelque temps la température à ce point ; on continue ensuite à élever la température, en ayant soin toutefois de ne jamais dépasser 160°.

« La durée d'une opération est de quatre à cinq heures. On obtient ainsi une masse parfaitement homogène, fluide, au-dessus de 100° ; la durée d'une opération est de quatre à cinq heures. Par le refroidissement, cette matière se solidifie et présente alors l'aspect d'une substance dure, cassante et possédant les reflets cuivrés du bronze florentin. Cette matière est très-soluble dans l'eau ; elle lui communique une teinte rouge pur, sans mélange de violet, et d'une intensité si grande, que les dissolutions bouillantes et concentrées paraissent noires.

« On peut teindre directement avec cette matière sans inconvénient, car les tissus ne retiennent pas trace d'arsenic.

« On peut, du reste, débarrasser facilement cette matière de l'arsenic par un des procédés suivants :

« 1° On pulvérise la matière brute, on la traite par l'acide chlorhydrique concentré, puis on étend d'eau. On sature la dissolution claire par un léger excès de soude. La matière colorante se précipite, tandis que l'arsenic reste dans l'alcali. On lave une ou deux fois à l'eau froide, et l'on n'a plus qu'à filtrer ou à décanter pour avoir la matière colorante tout-à-fait pure.

« 2° La matière brute dissoute dans l'eau est traitée par la quantité de chaux éteinte correspondante à celle

des composés arsénicaux qu'elle contient, plus un léger excès. La matière colorante est précipitée, ainsi que les composés arsénicaux, qui paraissent à l'état de sels calcaires *insolubles*. On traite alors le précipité et la liqueur sans rien séparer par les acides carbonique, acétique ou tartrique, qui dissolvent la matière colorante et laissent l'arsenic insoluble.

« Enfin, il existe d'autres procédés de purification plus ou moins avantageux, entre autres celui-ci : l'hydrogène sulfuré, mais qu'il n'est pas besoin de décrire.

« Par notre procédé, l'aniline donne environ son poids de matière colorante. En résumé, l'invention que nous entendons breveter et pour laquelle nous demandons un privilége, consiste :

« Dans l'emploi, *tout-à-fait nouveau industriellement* (!) de l'acide arsénique pour transformer l'aniline en matière colorante (1). »

ANILINE ET NITRATE DE PLOMB.

Procédé de MM. J. Dale *et* H. Caro, *de Manchester* (2).

(Patente n° 1307, du 26 mai 1860).

Ces deux manufacturiers anglais ont fait patenter la production du rouge par l'action du nitrate de plomb sur l'aniline ou sur le chlorhydrate de cette base.

Premier procédé. — Pour produire la couleur rouge, ces chimistes introduisent 2 parties d'aniline et 2 parties de nitrate de plomb parfaitement sec et en poudre fine dans un vase en verre, et élèvent la température au point d'ébullition de l'aniline. — De temps à autre, ils ajoutent par petites portions de l'acide phosphorique anhydre en agitant toujours et en maintenant la température au-dessous de 192° C. — Au bout d'une heure et demie à 2 heures, la réaction est complète, la matière est devenue

(1) Ce brevet a été cédé à MM. Renard frères et Franc, de Lyon, en avril 1861.

(2) *Chemical. News.* Février 1861, p. 79.

très-épaisse et d'une couleur rouge bleuâtre intense. On traite par l'eau bouillante jusqu'à dissolution complète, on filtre encore chaud et on précipite par le sel marin. Le précipité filtré, séché à 100° et dissous dans l'alcool, est prêt à servir.

Deuxième procédé. — On peut aussi saturer d'abord complétement une partie d'aniline par l'acide chlorhydrique gazeux et parfaitement sec, transporter le composé solide dans un vase en verre où on l'agite, puis au moyen d'un bain d'huile, on élève la température à 192° où le tout prend l'état fluide. — On maintient cette température pendant une heure et demie ou 2 heures, en ajoutant de temps à autre, par petites portions, 2 parties de nitrate de plomb en poudre fine et parfaitement sec. Le mélange qui s'épaissit a besoin d'être agité, et lorsque l'action est complète, on extrait la couleur par l'eau bouillante, on précipite par le sel marin et on dissout dans l'alcool. On peut employer aussi, dans le deuxième procédé, les nitrates de baryte, de soude, etc.

ANILINE (1) ET ACIDE AZOTIQUE. — ANILÉINE.

Procédé de MM. DEPOUILLY *et* LAUTH.

(Brevet d'invention du 27 juin 1860. — N° 44,930).

MM. Depouilly frères sont parvenus à régulariser industriellement l'action si énergique de l'acide nitrique sur l'aniline commerciale, et à obtenir en grand du rouge par la seule intervention de cet acide. Dans leur brevet principal, du 27 juin 1860, ils décrivent ainsi leur procédé :

Pour obtenir les produits colorants rouges ou rouges violetés, on prend du nitrate d'aniline, et on le chauffe à 200° environ. Au bout d'un certain temps, la masse devient d'un beau violet, qui peut être livré directement au commerce ou être extrait et livré en solution.

Quand on veut obtenir des nuances plus rouges, on

(1) Nous rappelons que nous entendons par aniline, l'aniline commerciale et non l'aniline chimiquement pure.

ajoute au nitrate d'aniline une quantité d'aniline ou d'un sel d'aniline (acétate, oxalate) plus ou moins grande, selon la nuance que l'on veut obtenir.

La formation de ces matières colorantes résulte de l'oxydation de l'aniline par la décomposition des sels.

(Voir aux couleurs violettes, le même brevet d'invention des mêmes chimistes. — Voir aussi, année 1861, les observations de M. E. Kopp, intitulées : *Calcination du nitrate d'aniline*).

ANILINE ET FURFUROL.

Procédé de M. Jules Persoz (1).

(Répertoire de Chimie appliquée, 1860, juillet, p. 220).

M. Stenhouse, dans un travail sur le *furfurol* (2) et ses dérivés, avait indiqué comme une réaction très-sensible du furfurol, la belle coloration qu'il prend quand on le met en contact avec l'aniline. — M. Jules Persoz a étudié avec soin cette curieuse réaction, et de cette étude est sorti le procédé suivant de préparation du rouge d'aniline :

« Pour préparer la matière colorante rouge, on introduit dans un grand verre une solution d'aniline dans l'acide acétique ordinaire. A cette solution d'acétate d'aniline, on ajoute à froid et en agitant, une solution aqueuse de furfurol brut, tel qu'on l'obtient en distillant un mélange de son et d'acide sulfurique étendu.

(1) *Répertoire de Chimie appliquée.* T. II, p. 220.

(2) *Furfurol* (du latin *furfur*, son, et *oleum*, huile). Ce corps se produit toujours quand on distille, avec l'acide sulfurique étendu, le son, la farine de blé ou d'avoine, l'épeautre, le tourteau de graine de lin, la coquille de noix de coco, la sciure de bois, particulièrement de bois d'acajou.

Le furfurol, récemment préparé, est une huile presque incolore, bouillant à 162°5. Son odeur ressemble à celle d'un mélange d'huile de cannelle et d'huile d'amandes amères.

L'eau en dissout beaucoup à froid. L'alcool le dissout très-aisément. (Voir, pour plus de détails, *Traité de Chimie organique* de Gerhardt. T. II, p. 159 et suivantes.)

Aussitôt, la couleur devient rouge, et à chaque addition de furfurol, on voit se produire à la surface un trouble blanc qui disparaît par l'agitation. Ce trouble est de plus en plus faible à mesure qu'on approche de la fin de la réaction.

On abandonne ensuite le mélange à lui-même; bientôt on voit la liqueur se décolorer presque complétement, tandis que l'on remarque sur les parois du verre le dépôt d'une masse poisseuse foncée, ayant le reflet vert des cantharides, qui est la matière colorante sensiblement pure; on en obtient une quantité considérable, toute l'aniline étant ainsi transformée. — On décante la liqueur, on lave la matière avec de l'eau distillée, puis on la laisse sécher. — Au bout d'un à deux jours, elle est devenue tout à fait dure et cassante, et possède un beau reflet doré.

Cette matière est presque insoluble dans l'eau, mais se dissout très-facilement dans l'alcool, l'esprit de bois et l'acide acétique concentré.

Comme la fuchsine, elle est dissoute et décolorée par l'ammoniaque, puis reprend sa couleur première par l'addition d'acide acétique. Elle se dissout très-bien dans l'acide sulfurique concentré; l'eau la précipite de cette solution sous forme de flocons rouges.

Cette matière ne se combine pas aux mordants, mais se fixe très-bien sur la soie et sur la laine. Les nuances obtenues sont très-pures et très-vives; malheureusement elles n'ont aucune stabilité, et disparaissent en quelques heures, même à l'abri de la lumière.

PRÉPARATION DE ROUGES D'ANILINE.

Procédés de M. R. SMITH *ou* SCHMITH, *de Glasgow* (1).

(Patente n° 1945, du 11 août 1860).

M. R. Smith a fait patenter les procédés suivants, pour la préparation de rouges d'aniline.

(1) Voir aussi : *London Journal of Arts*, avril 1861, p. 224. — *Rapport* de M. Hofmann, p. 127. — E. Kopp. Examen des matières

1° Ebullition de 3 parties de perchlorure d'antimoine avec 4 parties d'aniline, jusqu'à ce que le tout ait pris une teinte rouge intense et se convertisse par le refroidissement en une masse résineuse couleur de bronze.

C'est, comme on le voit, le procédé de MM. Renard, dans lequel on a seulement substitué le perchlorure d'antimoine au perchlorure d'étain.

2° On chauffe 3 parties de chlorhydrate d'aniline sec dans un vase en cuivre jusqu'à fusion, puis on y ajoute 1 1/2 partie d'acide antimonieux (ou plutôt d'un mélange d'acide antimonieux et d'acide antimonique, puisqu'on le prépare en oxydant de l'antimoine par de l'acide nitrique concentré et en calcinant au rouge sombre le produit de cette oxydation). On entretient la chaleur à environ 180° tant qu'il y a réaction. Le produit obtenu est épuisé par l'eau bouillante; à la solution, on ajoute un peu de craie, qui sature l'acide et détermine la précipitation d'une quantité notable de matière colorante, la précipitation est complétée par l'addition de sel marin. Le précipité brut, étant séparé des eaux-mères, est de nouveau épuisé par l'eau bouillante, et la solution filtrée est additionnée de sel marin, pour précipiter le rouge dans un plus grand état de pureté. On le recueille sur un filtre, et on le fait sécher, ou bien on prépare des solutions concentrées au moyen d'esprit de bois, ou par de l'acide acétique ou par une solution d'acide tartrique. Pour l'impression, ces solutions saturées sont épaissies à l'albumine.

Au lieu d'acide antimonieux, on peut faire usage de *peroxyde de bismuth.*

3° On chauffe 3 parties de chlorhydrate d'aniline sec, au point de les faire fondre et on y ajoute 1 partie d'*oxyde stannique* et une quantité de sable suffisante pour conver-

colorantes dérivées du goudron de houille. 1re part., p. 81, 82. — *Bulletins de la Société chimique de Paris.* Nouv. série. T. II, p. 316.

Nous croyons que cette patente a une origine française, M. R. Smith étant, comme on le sait déjà, un agent de brevets.

tir le tout en une masse pulvérulente. En remuant constamment, on entretient cette dernière à une température de 177° environ, jusqu'à ce qu'elle présente l'aspect de bronze pulvérisé. On laisse refroidir et on extrait du produit la masse colorante purifiée, en suivant la marche déjà décrite.

A la place d'oxyde stannique, M. Smith indique encore les oxydes ferrique et mercurique comme pouvant être utilisés ; il indique en même temps l'usage de sulfate d'aniline conjointement avec les oxydes ferrique et cuivrique.

---

7 SEPTEMBRE 1860. — Deuxième addition au brevet de M. Gerber-Keller.

---

10 SEPTEMBRE 1860. — Brevet français de M. Medlock. — n° 46,664. — Titre : *Perfectionnements dans la fabrication des matières colorantes ou tinctoriales rouge et pourpre.*

PRÉPARATION DE PRODUITS COLORANTS OBTENUS AU MOYEN DES DÉRIVÉS DE L'ANILINE, ET PROCÉDÉS DE TEINTURE ET D'IMPRESSION.

Procédé de MM. DEPOUILLY *et* LAUTH.

(Brevet d'invention du 4 octobre 1860. — N° 46,908).

Ce procédé consiste à précipiter de leur dissolution les rouges et violets d'aniline par une substance contenant du tannin.

FABRICATION D'UN ROUGE TINCTORIAL, DIT ROUGE SUBLIME.

Procédé de MM. DUFOUR, DEPERDUSSIN *et* BOULOGNE.

(Brevet d'invention du 10 octobre 1860. — N° 47,004).

Le rouge dit *rouge sublime* s'obtient en faisant réagir l'une sur l'autre une couleur rose particulière et de l'aniline. Cette couleur rose se prépare de la manière suivante ; on prend et on mélange :

Oxyde de cobalt	. . . .	1 partie.
Acide azotique	. . . .	3
Eau	. . . .	2

On soumet ensuite le produit à l'ébullition pour chasser les vapeurs nitriques.

On obtient ainsi une jolie couleur rose qu'on sèche et qu'on pulvérise. On verse sur cette poudre un peu d'acide acétique pour aviver la couleur.

Ce produit rose obtenu est ensuite mélangé avec de l'aniline dans les proportions de 1 kilogramme d'aniline pour 25 pour 100 de la couleur rose indiquée ci-dessus, à l'effet de préparer le rouge sublime. Si l'on voulait obtenir du violet, on mélangerait préalablement à l'aniline, 20 pour 100 de blanchiment connu dans la teinture, ou 30 pour 100 d'oxyde de chrome (1).

PERFECTIONNEMENT DU ROUGE D'ANILINE.

Procédé de M. GINGON.

(Brevet d'invention du 13 décembre 1860. — N° 47,683).

L'invention consiste à faire agir un courant de gaz oxydant sur une dissolution d'aniline ; pour cela, on fait dissoudre dans l'alcool ou autres corps analogues un sel d'aniline, sulfate, azotate, etc.; puis, on fait passer à froid dans cette dissolution un courant de gaz oxydant, tel que chlore, oxyde de carbone ou gaz analogues.

Par le passage de ces gaz, le liquide se colore en jaune, alors on verse à froid, goutte à goutte, de l'acide chlorhydrique, jusqu'à l'apparition de la couleur rouge; il faut à ce moment cesser de verser de l'acide, car il se formerait une couleur jaune qui altérerait la nuance rouge.

On peut remplacer l'acide chlorhydrique par un autre acide, l'acide azotique, par exemple.

Par ce procédé, ou peut préparer et obtenir à volonté

(1) Nous avouons ne pas comprendre ce procédé de préparation de rouge dit *sublime!* La réaction donne évidemment naissance à de l'azotate de cobalt ; c'est très-probablement ce sel, acide dans le cas présent, que les inventeurs font réagir sur l'aniline.

un bain de teinture d'une nuance quelconque entre le violet et le rouge; cela en arrêtant convenablement l'action du courant de gaz oxydant.

PRÉPARATION DE LA FUCHSINE. — ANILINE ET BICHLORURE DE CARBONE.

Procédé de M. HOFMANN *rendu industriel par MM.* MONNET *et* DURY (1), *de Lyon.* — (1860).

Voici le résumé des expériences faites par MM. Monnet et Dury, et dont chacun pourra vérifier l'exactitude.

« Les proportions les plus convenables, disent ces industriels, pour l'obtention du rouge d'aniline, sont : 1 partie de bichlorure de carbone pour 4 parties d'aniline, les deux corps à l'état anhydre. »

Un kilog de ce mélange a été introduit dans un matras de cuivre épais, doublé de plomb, muni d'une soupape de sûreté, s'ouvrant à une pression de 6 atmosphères. La disposition montrée par la fig. 5, remplit parfaitement le but; on chauffe au bain d'huile à 116 ou 118° C.; à cette température, la réaction commence. A ce moment, on a le maximum de pression dans le récipient. Si l'on a eu soin d'élever lentement la température du bain d'huile, et de ne pas dépasser 118° C., la soupape ne fonctionne pas, ou presque pas; quelques minutes suffisent pour que la pression cesse entièrement. Le poids chargeant le levier de la soupape de sûreté peut être enlevé sans qu'il y ait dégagement de vapeurs. Pour achever la transformation, on élève la température du bain à 170°-180° C. pendant quelques minutes.

Il est concevable qu'en grand, on puisse remplacer le bain d'huile (chose peu coûteuse du reste) par un courant de vapeur au degré convenable, pour établir la réaction et la finir ensuite à feu nu, ou avec de la vapeur surchauffée; enfin le matras de 2 litres de capacité peut être

(1) *Moniteur scientifique.* T. III, 15 janvier 1861. Les essais de MM. Monnet et Dury ont été faits en 1860.

remplacé par un vase en fer doublé de plomb, contenant plus de 100 kilog. de mélange.

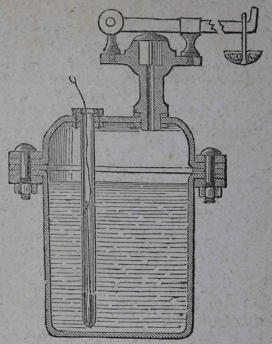


Fig. 5.

La pression maximum de 6 atmosphères n'est pas une difficulté sérieuse, puisque beaucoup de nos générateurs à vapeur, de dimensions considérables, supportent cette pression; aussi *a fortiori* un vase de 100 à 200 litres offrira-t-il toute la sécurité désirable. Avant que le matras soit refroidi, on en retire le contenu sirupeux, qui, par le refroidissement, se prend en une masse solide, se ramollissant par la plus légère chaleur. Vu par transparence. ce corps paraît rouge ; en masse, il est noir.

Le rouge brut, traité par une grande quantité d'eau bouillante, donne la solution d'un cramoisi magnifique qu'indique M. Hofmann. Cette liqueur peut teindre immédiatement. Il faut plusieurs digestions dans beaucoup

d'eau bouillante pour enlever à la matière brute tout son colorant ; il est bon cependant de ne faire la première solution qu'avec fort peu d'eau (5 ou 6 fois le poids du rouge brut), et la rejeter, car elle est moins belle que les suivantes ; elle contient presque tout le chlorhydrate d'aniline de la réaction. Si l'opération a été convenablement faite, l'eau bouillante dissout presque tout, ne laissant qu'un faible résidu qui paraît contenir du charbon libre. La solution aqueuse, outre la matière colorante rouge, contient aussi la base signalée par M. Hofmann (la *carbotriphényltriamine*). Etant soluble dans la benzine du commerce, sa séparation est facile. En rapprochant fortement la solution aqueuse rouge cramoisie, et ajoutant à froid une petite quantité de tartrate neutre de potasse, le colorant est précipité, entraînant avec lui une partie de la base blanche ; le précipité est lavé avec très-peu d'eau froide, puis séché à une douce chaleur. Une ou deux digestions dans la benzine séparent le corps étranger.

On peut aussi traiter le précipité humide par l'ammoniaque concentrée qui dissout le rouge seul. En faisant ensuite bouillir la solution incolore, la teinte rouge reparaît dans toute son intensité, lorsque toute l'ammoniaque est éliminée.

Le corps en solution aqueuse donne aux tissus des nuances magnifiques, en tout point semblables à celles de la fuchsine débarrassée de matières de couleur vineuse.

On voit que, sauf quelques précautions nécessitées par toute préparation en grand, en suivant le procédé Hofmann, il est possible de faire du rouge d'aniline en quantité et industriellement.

Le bichlorure de carbone est d'une préparation facile, moins coûteuse que celle du bichlorure d'étain.

Son prix de revient, fabriqué en grand, ne dépasse pas 15 à 18 fr. le kilog., et supposant l'aniline à 25 fr. le kilog. MM. Monnet et Dury n'hésitent pas à dire que le prix de revient du rouge d'Hofmann n'excéderait pas 32 francs le kilog.

M. Lauth a diminué encore les difficultés de la méthode

de MM. Monnet et Dury, en remplaçant la chaudière close par un simple ballon communiquant avec un serpentin ascendant, de façon que les vapeurs de bichlorure de carbone retombent constamment dans le vase ; à 130°, une faible réaction se manifeste et toute distillation de bichlorure de carbone cesse ; on continue comme il est dit plus haut.

1861.

ANILINE ET GAZ NITREUX.

Procédé de M. Mène (1). — 1861.

M. Mène, ainsi que nous l'avons déjà dit (Liv. V, chap. III, p. 325), obtient du *rouge* en faisant passer du gaz nitreux dans l'aniline sèche ou dissoute dans l'alcool ; à froid, l'aniline se colore en jaune-brun ; si alors on ajoute un acide (nitrique, sulfurique ou oxalique), il se développe une magnifique couleur rouge très-soluble, qui vire au jaune par une grande quantité d'eau. Le corps rouge ainsi obtenu cristallise très-nettement.

ANILINE ET INDIGO.

Procédé de M. Fol (2). — (1861).

D'après M. Fol, l'aniline chauffée avec de l'indigo bleu donne aussi de la rosaline. L'indigotine est réduite et transformée en indigo blanc.

La Chyraline. — Matière colorante pourpre produite par l'*aniline et le cyanure jaune*.

Procédé de M. J. Stark (3) (Juillet 1861).

Cette matière colorante peut s'extraire de l'aniline, la xylidine, la cumidine, la toluidine ou autres substances analogues. On prend en conséquence l'une de ces subs-

(1) *Comptes-rendus de l'Académie des Sciences.* T. LII, p. 311. *Moniteur scientifique.* 1861, 15 mars, p. 159.
(2) *Répertoire de Chimie appliquée.* T. IV, p. 181.
(3) *Bulletin de la Société industrielle de Mulhouse.* Juillet 1861. Le *Technologiste*, décembre 1861.

tances ou leur mélange, mais de préférence l'aniline, qui est celle qu'on se procure le plus aisément et au prix le plus modéré, et on y ajoute un poids égal d'acides chlorhydrique, azotique, sulfurique, tartrique ou autre acide qui se combine avec ce corps ou un mélange de ces acides, mais principalement l'acide chlorhydrique ou un mélange d'acides azotique et chlorhydrique, tous deux de force ordinaire et en général en égale proportion.

Quand le mélange des acides et de l'aniline est bien opéré, on étend la solution avec un volume égal d'eau, en agitant avec soin, puis on y mélange un cyanoferrure d'une base quelconque, et de préférence du *cyanoferrure de potassium*.

A cet effet, on prend un poids de cyanoferrure de potassium égal à celui de l'aniline, on le dissout dans 10 fois son poids d'eau ; à cette solution, on ajoute celle de l'aniline, puis on porte peu à peu le mélange à l'ébullition, qu'on soutient pendant 2 à 3 heures, le temps de cette ébullition dépendant du volume des matières qu'on traite et des proportions suivant lesquelles elles ont été mélangées. Lorsque le tout est suffisamment bouilli, on le laisse refroidir et on en sépare par le repos et la décantation, ou par filtration, un précipité abondant bleu grisâtre qu'on lave à une, deux ou plusieurs eaux.

Il est préférable, toutefois, de faire encore bouillir ce précipité pendant qu'il est encore humide, une heure au plus, avec un acide étendu d'eau. Tout acide détermine la séparation d'une matière colorante brillante, mais on doit préférer une solution d'acide tartrique dans la proportion de 1 d'acide pour 2 d'eau, qui donne les couleurs les plus éclatantes. On filtre la liqueur acide qui tient la couleur en solution, et on répète le traitement par l'acide sur la matière insoluble, si la chose est nécessaire.— Cette solution acide de la matière colorante peut servir à la teinture, mais généralement on la traite comme il suit :

Aussitôt qu'elle est refroidie, on la neutralise ou plutôt on la rend légèrement alcaline par un alcali ou une terre, principalement par l'ammoniaque, ce qui précipite la matière colorante qu'on lave par le repos et la décantation,

ou bien qu'on recueille sur un filtre ; on la fait sécher, puis on la redissout dans l'alcool méthylique, ce qui fournit une matière colorante d'un caractère bien permanent, d'une couleur pourpre brillant. C'est cette matière à laquelle on propose de donner le nom de *chyraline.*

ROUGE D'ANILINE.

Diverses réactions indiquées par M. CH. LAUTH (1).

Premier procédé.— Quand on chauffe un *mélange d'aniline*, de *nitrobenzine* et de *protochlorure d'étain*, il s'opère une réaction assez violente, la masse s'épaissit et devient d'un brun très-foncé. — Si à ce moment on arrête l'action et qu'on traite par l'eau bouillante, on obtient une solution d'un rouge pourpre magnifique qui présente toutes les réactions de la fuchsine. — Cette réaction est curieuse en ce sens que le protochlorure d'étain seul n'agit pas sur l'aniline, et qu'il ne transforme pas non plus la nitrobenzine en fuchsine. Il n'agit pas sur le mélange de nitrobenzine et d'aniline.

On ne peut admettre que ce procédé rentre dans les réactions des brevets de MM. Renard frères.

Deuxième procédé. — ANILINE ET ACIDE IODIQUE. — Si l'on ajoute à de l'aniline une solution très-étendue d'*acide iodique*, la liqueur, au bout de quelques heures, devient d'une belle teinte rouge, et les parois du vase se chargent d'un produit résinoïde d'un vert foncé. Ce rouge d'aniline ne change pas de nuance par les acides et passe au jaune par les alcalis.

Si l'on verse de l'aniline dans une solution d'acide iodique sirupeux, étendu de 4 à 5 fois son volume d'eau, le mélange devient presque instantanément d'un violet foncé et très-pur. En chauffant ce mélange, la nuance passe peu à peu *au rouge pur.*

Troisième procédé. — ANILINE ET IODATE DE POTASSE. — Quand on chauffe un mélange d'iodate de potasse et de

(1) *Répertoire de Chimie appliquée.* T. III, p. 274.
Moniteur scientifique. T. III, 109e livr., 1er juillet 1861.

chlorhydrate d'aniline, on obtient une couleur violette, qui disparaît bientôt et fait place à une nuance d'un rouge pur.

ERYTHROBENZINE. — Matière colorante rouge.

Procédé de MM. LAURENT et CASTHELAZ.

(Brevet d'invention du 10 décembre 1861. — N° 52,223).

MM. Laurent et Casthelaz préparent avec la nitrobenzine seule une matière colorante rouge qu'ils appellent *érythrobenzine* (mot tiré du grec *erythros*, rouge).

Pour fabriquer cette matière colorante, on prend de la nitrobenzine, du nitrotoluène ou autres homologues de la nitrobenzine, ou enfin un mélange de ces substances, ou une matière contenant l'une d'elles, et on procède à sa désoxygénation, afin d'obtenir une matière colorante dont la nuance varie suivant la manière de conduire le travail de cette désoxygénation.

Le mode qui paraît préférable consiste à mélanger la nitrobenzine avec de la limaille de fer et de l'acide chlorhydrique, ou bien on remplace par d'autres métaux, acides ou sels. La matière colorante une fois formée est purifiée en la dissolvant et la précipitant par des solutions salines.

Pour préparer l'*érythrobenzine*, on prend 12 parties de nitrobenzine (préparée de préférence avec l'acide nitrique à la manière ordinaire) bouillant de 85° à 100°, ou même à 140°; on y ajoute 24 parties de limaille de fer et 6 parties d'acide chlorhydrique concentré du commerce. On laisse reposer le mélange pendant 24 heures à la température ordinaire, sans application de chaleur artificielle, et on obtient une masse solide d'apparence résineuse contenant du fer, du chlorure de fer et de l'*érytrobenzine*. On broie cette masse et on l'épuise avec l'eau; la solution claire est ensuite précipitée par l'addition du chlorure de sodium ou autre sel. Ainsi précipitée et redissoute et précipitée de nouveau, la couleur est propre à la teinture et à l'impression.

Au lieu de limaille de fer et d'acide chlorhydrique, on peut employer d'autres métaux et d'autres acides, qui, par leur réaction naturelle, donnent naissance à de l'hydrogène, le zinc et l'acide sulfurique par exemple, ainsi que quelques substances qui ont une tendance à se combiner avec l'oxygène, ou des agents désoxydants dont l'action ne soit pas trop énergique.

Si la nitrobenzine est exposée à une action désoxygénante puissante, elle se transforme, comme on sait, en aniline, de façon qu'il est nécessaire de régulariser cette désoxygénation convenablement, ainsi qu'on l'a fait dans le procédé décrit.

ROUGE D'ANILINE DE M. DELVAUX.

(Brevet d'invention du 18 décembre 1861. — N° 51,962).

La matière colorante spécifiée dans ce brevet est ROUGE, elle est obtenue en traitant un *sel d'aniline par un excès d'aniline*, et en chauffant le mélange à 150°; au bout de quelques heures la matière se transforme et prend une belle teinte rouge pouvant servir à la teinture et à l'impression. La température de 150° n'est pas indispensable; on peut n'élever la température qu'à 120°, par exemple. Dans ce cas, la réaction se fait plus lentement, la couleur est plus longue à apparaître; si, au contraire, la température dépasse 150°, la réaction se produit plus vite, mais aussi l'aniline s'évapore trop, et il faut la remplacer durant l'opération.

Quant à la nature de la réaction durant cette élévation de température, elle n'est pas bien connue; mais le rouge ainsi obtenu présente des propriétés tout-à-fait différentes des rouges déjà préparés avec l'aniline.

Les sels employés avec l'excès d'aniline sont le sulfate et le chlorhydrate d'aniline.

Le procédé qui a paru le mieux réussir à M. Delvaux, pour l'obtention de ce rouge, est celui-ci :

On prend :

Aniline.	100 parties.
Acide chlorhydrique.	40

et on chauffe le mélange à 150°; une partie de l'aniline se combine avec l'acide chlorhydrique pour former un sel d'aniline (chlorhydrate d'aniline) qui se trouve en présence d'un excès d'aniline libre, et ce mélange étant porté à la température de 150°, il se forme la matière rouge sus-spécifiée.

Dans le courant de l'année 1862, M. Delvaux a pris trois certificats d'addition à ce brevet du 18 décembre 1861. — On remarquera que ces trois additions ne se rattachent pas au procédé qui fait la base du brevet principal.

Première addition à ce brevet. — Du 28 *janvier* 1862.

Lorsqu'on chauffe à 200 ou 220°, dans un vase à l'air libre le *sulfate d'aniline*, ce sel se décompose et se transforme complétement au bout d'un certain temps, et cette matière transformée, traitée par l'eau, laisse en dissolution une substance colorante *rouge* de même nature que le rouge obtenu en traitant un sel d'aniline par un excès d'aniline (voir le brevet du 7 mai 1862, du même chimiste).

Deuxième addition au même brevet. — Du 28 *mars* 1862.

A la suite de plusieurs expériences, M. Delvaux a reconnu qu'en chauffant à 150° le chlorhydrate d'aniline mélangé avec une assez grande quantité de sable ou autres matières inertes, il subissait une transformation analogue à celles déjà brevetées par lui, car les produits obtenus étaient de même nature.

Ainsi, en mélangeant 1 partie de chlorhydrate d'aniline avec plusieurs parties de sable, et en chauffant ce mélange à 150°, on obtient, au bout d'un certain temps, une matière qui, traitée par l'eau, donne une couleur rouge de même nature que celle précédemment obtenue. Lorsque cette matière a été épuisée par l'eau, si elle est reprise par l'alcool, on obtient une nuance violette également applicable à la teinture.

Troisième addition au même brevet.— Du 1er octobre 1862.

Le chlorhydrate d'aniline, chauffé avec une assez grande quantité de sable, se transforme en une matière colorante rouge. L'expérience a prouvé à M. Delvaux que le peroxyde de manganèse et le minerai de fer agissaient de la même manière que le sable lorsqu'on chauffait ces corps avec un sel d'aniline.

La matière colorante rouge obtenue par ces différents procédés diffère, suivant M. Delvaux, des autres rouges. Il s'appuie pour émettre cette opinion sur ce que la transformation dans l'aniline se fait d'une manière tranquille, ce qui n'a pas lieu par les autres procédés.

ANILINE ET SULFATE FERRIQUE. — RUBIANILE.

Procédé de M. le Dr E. JACQUEMIN (1). — 1861.

Nous avons indiqué en commençant l'histoire des couleurs rouges, le fait curieux suivant de l'action du sulfate ferrique sur l'aniline (Berzelius, t. 6, p. 211). « Avec le sulfate ferrique, le sulfate d'aniline forme *un liquide rouge foncé* : l'aniline se change en une résine rouge, et la solution contient de l'oxyde ferreux. »

Cette phrase significative prouve bien que le rouge d'aniline était connu ; que les circonstances de formation étaient observées ; que le fait d'oxydation n'avait pas échappé : le sel ferrique, en cédant son oxygène, passe à l'état de sel ferreux.

Ce fait, indiqué par Berzelius, peut servir de point de départ à une fabrication industrielle de fuchsine, ainsi que M. le Dr E. Jacquemin s'en est assuré par l'opération suivante :

(1) *Sur les Rouges d'aniline*, par M. le Dr E. Jacquemin, professeur de Chimie à l'Ecole supérieure de Pharmacie de Strasbourg.
Mémoire pour MM. Depouilly frères et Cie, contre MM. Renard frères et Franc.
Paris. Imp. Simon Raçon et Cie, 1861.

« Je mélange dans un mortier, dit M. Jacquemin, 30 grammes de sulfate ferrique finement pulvérisé et 100 grammes d'aniline; j'introduis le tout dans un matras, j'amène au bain d'huile la température jusqu'à 200°, et je la maintiens à ce point pendant plusieurs heures. Le produit brut, noir violacé, est additionné d'eau chaude et fortement agité avec elle. Après repos, je décante pour rejeter cette première eau. Je fais bouillir le résidu avec de nouvelle eau, et le liquide filtré, traité par du sulfate ou du chlorure sodique cristallisé, abandonne la fuchsine à l'état de poudre ténue qui est recueillie sur un filtre et lavée avec une dissolution saturée des mêmes sels. Ce composé purifié, auquel M. E. Jacquemin donne le nom empyrique de *rubianile,* pour le distinguer pratiquement des autres rouges d'aniline, fournit en teinture sur laine ou sur soie des nuances aussi belles, aussi pures, aussi vives que la fuchsine.

CALCINATION DU NITRATE D'ANILINE PUR.

Observations de M. E. Kopp (1).

« ..... Si l'on chauffe avec beaucoup de précaution du nitrate d'aniline parfaitement sec et pur, dans une fiole ou dans un tube en terre, jusqu'au point où le sel commence à fondre et où il s'y manifeste un très-léger dégagement de gaz, et maintenant cette température au bain d'huile pendant environ 15 à 20 minutes, le *nitrate d'aniline* se transforme en une masse d'une couleur brune noirâtre très-foncée. En la traitant par l'acide acétique, elle s'y dissout presque en totalité; mais ce n'est pas du rouge qui se dissout, c'est du violet d'aniline, même assez bleuâtre, dont la nuance n'a cependant pas beaucoup de vivacité. Nous n'avons pu observer, dans cette expérience, aucune production de rouge d'aniline. »

(Voir le procédé de MM. Depouilly et Lauth, du 27 juin 1860).

(1) *Examen comparatif du rouge d'aniline* de MM. Lauth et Depouilly et *de la Fuchsine* de MM. Renard frères et Franc. — Mémoire pour MM. Depouilly frères et Cie, par M. Kopp, Paris, 1861.

ANILINE ET ACIDE AZOTIQUE.

Observations de M. E. KOPP.

« Dans les traités de chimie, dit M. E. Kopp, se trouve consigné, qu'en faisant tomber de l'aniline goutte à goutte dans de l'acide nitrique concentré, il y a d'abord développement d'une magnifique coloration bleue ; mais que bientôt le liquide s'échauffe, que la réaction devient violente, et qu'il se forme de l'acide nitropicrique. Nous avons cherché à régulariser la réaction, en nous plaçant dans les conditions suivantes : On commence par préparer de l'acide nitrique monohydraté, le plus concentré possible, en distillant du nitrate de potasse pur et fondu avec 2 fois son poids d'acide sulfurique récemment bouilli. Environ 30 grammes d'acide nitrique très-fumant, ainsi obtenus, furent refroidis à — 18° dans une capsule de porcelaine placée dans un mélange intime de neige et de sel marin réduit en poudre fine. On fit alors tomber goutte à goutte de l'aniline anhydre dans l'acide nitrique, en remuant constamment.

« A mesure que les gouttes d'aniline atteignaient l'acide nitrique, elles s'y dissolvaient, en donnant naissance à une coloration qui n'était point bleue, mais d'un pourpre cramoisi extrêmement intense.

« Après que 11 grammes d'aniline eurent été ainsi introduits, le liquide commença à séparer une matière solide ; après l'addition de 7 autres grammes d'aniline, le tout s'était épaissi et fut remué avec une spatule en porcelaine; après l'addition de 7 autres grammes d'aniline, le tout s'était converti en une matière rouge, avec teinte jaunâtre, demi-solide. On ajouta enfin encore 19 grammes d'aniline; la capsule fut enlevée du bain réfrigérant et chauffée peu à peu jusqu'à l'ébullition. La matière présentait exactement les caractères du rouge de MM. Lauth et Depouilly. »

« ..... Nous croyons devoir insister sur ce fait, parce qu'il constitue une expérience directe, facile à répéter et à constater. Nous avons observé qu'il se produisait en

même temps, après qu'une notable quantité d'aniline eut déjà été introduite dans l'acide nitrique, une matière jaune, précipitable par l'ammoniaque.

« Les déflagrations qui se produisent si facilement pendant la préparation du rouge de MM. Lauth et Depouilly, lorsqu'on chauffe un peu trop brusquement, parlent en faveur de la production d'un composé nitré dans cette opération. »

1862.

Première addition du 28 *janvier* 1862, au brevet principal, de M. Delvaux, du 18 décembre 1861 (nº 51,962).

Premier mémoire de M. Hofmann (1) *sur les matières colorantes dérivées de l'aniline.*

(24 février 1862).

Composition et propriétés du rouge d'aniline ; — découverte de la *rosaniline* ; — étude de cette base blanche et de ses sels colorés ;

Découverte de la *leucaline* ; — étude de cette base blanche et de ses sels incolores.

(La note 7 de l'Appendice donne *in extenso* ce premier mémoire de M. Hofmann).

Deuxième addition du 28 *mars* 1862 au brevet principal de M. Delvaux, du 18 décembre 1861 (nº 51,962).

ANILINE, SULFURE DE CARBONE ET ACIDE AZOTIQUE.

Procédé de M. W. Crossley *ou* Crosslay (2).

Si on mélange de l'aniline à du sulfure de carbone et qu'on abandonne ledit mélange au repos pendant plusieurs jours, il se dégage de l'hydrogène sulfuré et il reste un corps (la *disulfophényl-carbamide*) d'aspect gras,

(1) *Comptes-rendus de l'Académie des Sciences de Paris.* 1862. T. 54, p. 429.

(2) *Répertoire de Chimie appliquée.* T. 5, p. 8. — *Chemisches Technisches Repert.*, V. Jacobsen, 1862, p. 13.

Le *Technologiste.* Mars 1862.

couleur café au lait. Si on ajoute avec précaution un peu d'acide azotique fumant, il se produit une belle matière cramoisie et un corps brun sale. Si on dissout une portion de ces deux corps dans l'alcool et qu'on ajoute goutte à goutte, avec précaution, de l'acide azotique fumant, il se produit une liqueur cramoisie qui teint la laine, la soie et le coton, mais plus aisément encore quand la matière filamenteuse est modifiée légèrement avec de l'acide sulfurique.

En dissolvant la matière grasse ci-dessus dans le benzole et traitant par l'acide azotique, on produit une liqueur qui teint en jaune citron.

Ces couleurs sont moins vives que celles déjà connues de l'aniline, mais les réactions offrent de l'intérêt et méritent d'être étudiées.

CALCINATION DU SULFATE D'ANILINE.

Procédé de M. DELVAUX.

(Brevet d'invention du 7 mai 1862. — N° 54,094).

On prend du sulfate d'aniline (c'est-à-dire de l'aniline traitée par de l'acide sulfurique) ; on dessèche ce sulfate d'aniline et on le chauffe jusqu'à 200° ; on maintient la température pendant quelques heures, et la masse se colore en bleu noirâtre. Cette masse est traitée par l'eau froide, puis par l'eau chaude, et lorsqu'il ne se dissout plus de matières colorantes, on traite le résidu par l'alcool ou l'acide acétique, qui donne un très-beau rouge.

Ce produit est insoluble, ou peu soluble dans l'eau chaude ou froide ; mais il se dissout facilement dans l'alcool ou l'acide acétique.

Ce même produit peut être obtenu en traitant le chlorhydrate d'aniline par un excès d'acide chlorhydrique.

TANNATE DE ROSANILINE.

Procédé de M. E. KOPP (1), *Dr ès-sciences, à Saverne (Bas-Rhin).*

Une des combinaisons les plus intéressantes de la rosaniline (base blanche des rouges d'aniline), et qui joue un rôle important dans les applications de cette belle matière colorante, c'est celle qu'elle forme avec le tannin et la noix de galle ou l'acide quercitannique.

Le tannate de rosaniline est, sinon le sel le plus insoluble, du moins un des sels de rosaniline les moins solubles dans l'eau.

On l'obtient toutes les fois qu'on ajoute une solution soit de tannin pur, soit de noix de galle fraîchement préparée, à une solution aqueuse d'un sel de rosaniline neutre, ou du moins seulement légèrement acide, surtout si l'on opère sur un sel à acide minéral énergique (sulfate, nitrate, hydrochlorate). Si le sel de rosaniline était trop acide, il conviendrait de neutraliser la majeure partie de l'excès d'acide par un carbonate alcalin.

On peut utiliser l'insolubilité du tannate de rosaniline pour précipiter ce corps de solutions trop étendues pour pouvoir être évaporées ou pour être saturées avec avantage par un sel neutre alcalin, dans le but d'opérer par cette saturation la précipitation du sel de rosaniline en dissolution.

Le tannate de rosaniline présente des propriétés physiques diverses suivant qu'on le précipite au moyen de solutions étendues ou concentrées, froides ou chaudes.

Si l'on précipite un sel de rosaniline en solution aqueuse assez concentrée, et surtout chaude, par une solution concentrée de tannin, le tannate de rosaniline se présente sous forme d'une masse poisseuse, comme résineuse, d'une nuance rouge-brun très-foncé. Si la température est assez élevée, le précipité peut même être complétement fondu. Dans ce cas, les eaux-mères peuvent

(1) *Répertoire de Chimie appliquée.* T. IV, p. 257. — Juillet 1862. Brevet du 13 juin 1861. — N° 49,999.

être décantées ; mais elle présentent alors généralement une nuance rouge encore plus intense, surtout si l'on a employé pour la précipitation un excès de tannin avec la rosaniline, et que les bi et tritannate soient plus solubles que le monotannate. Le sel fondu, après s'être solidifié par le refroidissement, présente quelquefois, après dessiccation, de beaux reflets métalliques dorés.

En faisant usage de solutions froides et suffisamment étendues, et en évitant un notable excès de tannin, le tannate de rosaniline forme un précipité soit floconneux, soit pulvérulent, très-divisé et d'un rouge carmin magnifique. Sa nuance peut souvent rivaliser avec le plus beau carmin de cochenille. On le lave et on le fait sécher à une douce chaleur. Les eaux-mères sont très-souvent complétement incolores.

Si l'on veut obtenir un précipité aussi chargé que possible de rosaniline, on n'a qu'à l'agiter avec de nouvelles solutions de rouge d'aniline déjà préalablement suffisamment purifiées, tant que celles-ci sont encore décolorées, ou que la nuance du précipité augmente en intensité.

Le tannate de rosaniline chauffé devient plus foncé et prend une teinte violacée; exposé à une température plus élevée, il acquiert une nuance brunâtre et finit par se décomposer. Il se dissout dans l'alcool, l'esprit de bois, l'acide acétique avec une couleur rouge carminée extrêmement intense. Les acides énergiques font virer la teinte rouge au jaune orangé, et la matière entre en dissolution. Par l'addition d'eau, la nuance rouge est restaurée, mais en virant un peu au violet. Souvent le tout paraît rester en dissolution; mais, au bout d'un certain temps, on voit se former un nouveau précipité rouge plus ou moins violacé de tannate de rosaniline; cependant les liqueurs restent généralement colorées en rouge quelquefois assez intense, surtout si le tannate avait été fortement saturé de rosaniline.

Sous l'influence des alcalis caustiques énergiques, le tannate de rosaniline est décomposé et décoloré; le tout prend bientôt une couleur terne et sale par suite de l'altération du tannin par l'oxygène de l'air en présence de

l'alcali. En mordançant ou imprimant des tissus au tannin, soit pur, soit associé à des sels métalliques ou à d'autres substances organiques et en les teignant ensuite dans un bain de rouge d'aniline, c'est à la formation du tannate de rosaniline qu'est due l'apparition et la fixation des dessins colorés.

Ce sel peut, du reste, servir directement à l'impression des tissus, en utilisant pour cela sa solubilité dans l'acide acétique ; la solution acétique étant épaissie d'une manière convenable (par de la gomme arabique, de la gomme adragante, de la fécule ou de l'amidon, etc.), on imprime, on vaporise, et le tannate de rosaniline se trouve assez fortement fixé sur la toile. Il faut seulement prendre des précautions pour éviter que, pendant ces opérations, la nuance rouge ne subisse une altération trop profonde qui tendrait à lui communiquer une teinte brunâtre ou violacée.

Lorsqu'on fait bouillir le tannate de rosaniline avec de l'acide hydrochlorique, il y a d'abord dissolution sans altération, car l'addition de beaucoup d'eau donne de nouveau naissance à un précipité rouge, tandis que la liqueur reste elle-même assez fortement colorée en rouge. Mais si l'ébullition est continuée, il y a altération. En évaporant à siccité au bain-marie, il reste pour résidu un mélange de rouge, de violet terne et d'une matière noirâtre insoluble.

En traitant le tannate de rosaniline à chaud par la soude ou la potasse, une partie se dissout, et le liquide acquiert une nuance gris noirâtre. Mais, même après un contact prolongé, la matière colorante rouge se retrouve, soit sur le filtre, soit dans la liqueur, et apparaît avec toutes ses propriétés en ajoutant aux deux de l'acide acétique.

Troisième addition du 1er *octobre* 1862 au brevet principal de M. Delvaux, du 18 décembre 1861. — N° 51,962.)

Expériences faites par la Société industrielle de Mulhouse *pour démontrer la possibilité de préparer industriellement et sans danger le rouge d'aniline par le bichlorure de carbone.*

Ces expériences ont été faites sur la demande, en date du 7 *octobre* 1862, de MM. Dolfus-Mieg et Cie, Steinbach-Kœchlin et Cie, frères Kœchlin.

Douze membres du comité de Chimie se transportèrent au laboratoire du collége de Mulhouse, et en leur présence et avec leur concours, M. Schneider, professeur de chimie dans cet établissement, exécuta les expériences suivantes, dont les résultats furent communiqués à la séance extraordinaire du 8 *octobre* 1862.

« A. — Onze tubes de verre de diamètres différents (afin de voir si l'expérience réussirait aussi bien dans de petits que dans de grands tubes) et étranglés vers la partie supérieure, ont été remplis avec cinq sixièmes d'un mélange de 3 parties en poids d'aniline et de 1 partie de bichlorure de carbone, puis scellés au chalumeau et chauffés au bain d'huile, progressivement, jusqu'à ce que la température se soit élevée de 170 à 180°, température à laquelle ils ont été maintenus jusqu'à ce que l'opération ait duré 30 heures (1).

« B. — Pour démontrer que la pression ne joue aucun rôle dans la combinaison du bichlorure de carbone et de l'aniline, on a introduit environ 400 grammes du mélange précité d'aniline et de bichlorure de carbone, dans un ballon d'un litre de capacité, qu'on a ensuite surmonté d'un réfrigérant de M. Payen (voir fig. 6 ci-après).

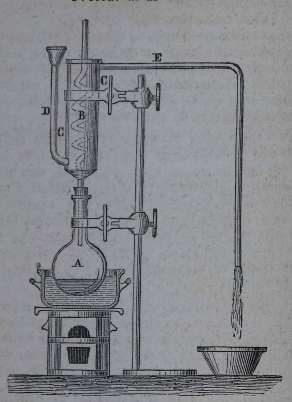
Ce ballon a été porté et maintenu, au bain d'huile, pendant 1 heure 1/2 à 2 heures, à une température intermédiaire entre 130 et 135°. — Une faible réaction s'est manifestée dans l'intérieur, et toute volatilisation de bichlorure de carbone a cessé. Le ballon a ensuite été

(1) Rappelons que dans le Mémoire d'Hofmann, du 20 septembre 1858, il est question de 170 à 180° comme température, et de 30 heures comme durée d'opération.

chauffé et maintenu, pendant 1 heure 1/2 à 2 heures entre 170 et 180°. — Cette expérience a été répétée *trois fois* avec un égal succès.

Fig. 6.

Procédé de M. HOFMANN.



LÉGENDE :

A, ballon de verre contenant le mélange.
B, serpentin en verre ou en métal.
C, réfrigérant.
D, alimentation d'eau froide.
E, trop-plein du réfrigérant.

« C. — Dans la seconde période de ces opérations, on a

observé que la matière primitivement fluide, contenue dans les tubes et dans le ballon, perdait peu à peu sa fluidité et prenait une viscosité croissante. Après le refroidissement, le contenu des vases était parfaitement solide et d'un brun noirâtre. En le traitant par l'eau bouillante, on a obtenu un liquide acide (par l'acide chlorhydrique formé) fortement chargé de chlorhydrate d'aniline et d'une quantité de la base blanche signalée par Hofmann. Un nouveau traitement de la matière par l'eau bouillante, additionnée d'un alcali, a fourni une solution presque incolore, qui, après filtration, évaporation et neutralisation de l'alcali, s'est transformée en un liquide fortement coloré en rouge qui teignait instantanément en cramoisi magnifique les flottes de soie qu'on y plongeait. Quant au résidu résineux qui restait après ce traitement à l'eau alcaline, il ne contenait plus que très-peu de matières colorantes.

« Si, au lieu de teindre directement dans cette dissolution aqueuse, on évapore à siccité et qu'on traite par l'alcool, on obtient une solution d'un riche cramoisi qui peut aussi bien servir à la teinture que la dissolution aqueuse, et qui est suffisamment concentrée pour être bien appliquée à l'impression des tissus. »

La réussite de ces opérations prouve surabondamment que le procédé de M. Hofmann, loin d'être une opération dangereuse, était, au contraire, une opération des plus faciles et des plus simples, d'une réussite constante et pouvant s'effectuer avec la même facilité dans des tubes de diamètres différents.

NUANCE PROPRE A LA TEINTURE ET A L'IMPRESSION, dite *rubis impérial*.

Procédé de MM. Chalamel *aîné et ses fils.*

(Brevet d'invention du 17 décembre 1862. — N° 56,655).

« Nous obtenons cette couleur, dont le ton normal est la nuance cerise ou ses dérivés, par la combinaison de

deux produits : la fuchsine et la coralline, ou toute autre couleur jaune ou rouge extraite de la houille.

« On prend de la fuchsine et de la coralline, on les fait dissoudre, conjointement ou séparément dans l'alcool, méthylène, acide acétique ou tout autre esprit.

« La coralline domine sur la fuchsine, quant à la quantité à employer; ainsi, pour le ton normal du *rubis impérial*, nous prenons environ 300 grammes de coralline et 200 grammes environ de fuchsine.

« Mais il doit être bien entendu que ces proportions respectives n'ont rien d'absolu ; l'excès de coralline dans le bain de teinture pousse vers une couleur cerise plus jaune; l'excès de fuchsine, au contraire, donne une nuance plus violacée. On peut donc, en variant la proportion de l'un ou de l'autre produit, obtenir toutes les gradations de nuances au-delà et en-deçà de la couleur cerise ou de ses dérivés.

« La dissolution séparée ou conjointe de la fuchsine et de la coralline dans l'alcool ou l'esprit, peut être étendue très-loin; ainsi, par exemple, on peut étendre la dissolution de 500 grammes de ces produits jusqu'à 59 litres d'alcool ou esprit.

« Cette préparation faite, on teint par les procédés ordinaires sans addition d'aucun mordant.

« Si on emploie un mordant quelconque, la couleur provenant de la coralline ne monte pas sur l'étoffe, elle monte seulement au contact de la fuchsine sans mordant, et produit, dans les conditions plus haut exposées, la nuance *rubis impérial.* »

MÉMOIRE DE M. A. W. HOFMANN.

Fait pour servir à l'histoire des matières colorantes dérivées du goudron de houille (1). — 1er *Juin* 1863.

Première note. — Etude comparative des anilines obtenues par divers procédés.

M. Hofmann démontre que ni l'aniline préparée par la

(1) *Académie des Sciences.* — Séance du 1er juin 1863.
Moniteur scientifique. Tome V, 156e liv., 15 juin, p. 476.

distillation de l'indigo avec la potasse, ni celle préparée avec la benzine pure cristallisable, ne donnent de rouge par l'action des chlorures mercurique et stannique ou par l'action de l'acide arsénique.

8 JUIN 1863.

Deuxième note de M. Hofmann (1) sur le même sujet que ci-dessus.

M. Hofmann démontre que la toluidine pure ne donne pas de rouge, — mais qu'un mélange d'aniline pure et de toluidine pure donne de suite du rouge par les agents producteurs de cette couleur.

1863.

ANILINE ET POTASSIUM.

Procédé de M. HUGO SCHIFF (2). — 1863.

« Le rouge se forme de l'aniline par une perte d'hydrogène et d'ammoniaque.

$$10\,C^6\,H^7\,Az = 3\,C^{30}\,H^{19}\,Az^3 + Az\,H^3 + H\,O$$

« D'après M. Hofmann (1845), le potassium agit sur l'aniline en dégageant de l'hydrogène. Ce fait nous a suggéré l'idée d'essayer si, par cette réaction, on ne pourrait pas préparer directement du rouge d'aniline. En effet, l'aniline dissout des quantités notables de potassium, surtout à une température un peu élevée; en même temps il se dégage de l'hydrogène et de l'ammoniaque. On obtient enfin une masse brune, solide à la température ordinaire. mais très-facilement fusible. Au contact de l'air, cette masse ne tarde pas à être décomposée ; elle attire l'oxygène et tombe en déliquescence; elle est très-énergiquement attaquée par les acides ; mais si on la dissout dans l'alcool et qu'on neutralise peu à peu par l'acide chlor-

(1) *Académie des Sciences.* — Séance du 8 juin 1863.
Moniteur scientifique. T. V. 157e liv., 1er juillet, p. 514.
(2) *Le Technologiste.* Octobre 1863.

hydrique, on obtient une solution d'un rouge intense ou cramoisi, tandis que du chlorure de potassium insoluble dans l'alcool se dépose. La masse brune ne se prête pas à une analyse exacte, aussi est-il difficile de transformer l'aniline en entier. Par la synthèse, j'ai trouvé que l'aniline dissout à peu près son équivalent de potassium, et le produit de la réaction paraît être un dérivé potassique ou de l'aniline ou de la rosaniline, comparable à l'amidure de potassium. »

ANILINE ET ACIDE ARSÉNIQUE.

Procédé de M. D. DAWSON (1). — 1863.

Pour préparer cette matière colorante, on mélange une solution d'acide arsénique avec l'aniline, équivalent à équivalent. La solution d'acide arsénique doit contenir de 23 à 30 pour 100 d'eau, y compris celle d'hydratation. Celle à 23 pour 100 d'eau est, il est vrai, sujette à déposer des cristaux, mais on peut faire usage de ceux-ci avec la liqueur-mère, parce que l'arséniate d'aniline se formera, dans ce cas, tout aussi bien que si tout l'acide arsénique était en solution.

Lorsque ce mélange a été opéré et refroidi, il forme une substance solide généralement blanche, et d'un aspect un peu cristallin. On dépose cet arséniate d'aniline avec de l'eau dans un cylindre épais en fer capable de résister à des pressions de 13 à 14 atmosphères, cylindre qui est pourvu d'un couvercle qui est imperméable à l'air, et d'un manomètre. Le cylindre étant chargé et fermé, on le place dans un bain susceptible d'élever la température de 175° à 180°; on porte donc de 170 à 175°, soit en exposant à feu nu, soit dans un bain de sable, et on maintient à cette température pendant environ douze heures, sous une pression de 6 à 7 atmosphères. La couleur est alors développée, et il ne reste plus qu'à l'extraire, et à la purifier par quelqu'une des méthodes bien connues.

(1) *Le Technologiste*. Novembre 1863.

SEL D'ANILINE ET PHOSPHATE OU ACÉTATE DE MERCURE.

Procédé de M. William (1), *de Glasgow.* — *Novembre* 1863.

M. William ajoute à 2 équivalents d'un sel d'aniline, de préférence de l'acétate qui peut renfermer de l'aniline libre, 1 équivalent de phosphate ou d'acétate de mercure, et chauffe d'abord à 116° en remplaçant l'eau qui se dégage par de l'aniline, puis à 160°, et enfin pendant 40 heures (!) à 182°.

ANILINE ET EAU RÉGALE.

Procédé de M. Blokly, *de Leeds* (2). — 1863.

Le procédé de ce chimiste consiste à traiter l'aniline par de l'eau régale à une température de 100°.

Procédé de M. Watson.— Ce chimiste chauffe l'aniline à 80° avec la moitié de son poids d'eau régale. On obtient un mélange de couleurs rouges, bleues, violettes et brunes. On extrait le rouge par l'eau. Le résidu est traité par l'alcool pour dissoudre le bleu, qu'on précipite par la benzine.

1864.

ROUGE D'ANILINE PAR L'ACIDE ANTIMONIQUE ET LE CHLORHYDRATE D'ANILINE.

Procédé de M. C. Sieberg (3), *chimiste à Glasgow.*

« La préparation du chlorhydrate d'aniline s'opère en mélangeant 8 parties en volume d'aniline avec 9 parties aussi en volume d'acide chlorhydrique du poids spécifique 1,165 et faisant chauffer la solution au bain de sable jusqu'à ce qu'elle dégage des vapeurs denses et blanches.

(1) *London Journal of Arts.* Novembre 1863, p. 238.
(2) *Polytechnisches centralblatt.* 1863, p. 703.
(3) *Dingler's Polytech. Journ.* T. CLXXI (?)
Le Technologiste. Août 1864.

Après le refroidissement, on recueille une masse solide, fragile, qu'on peut aisément briser en morceaux. L'appareil pour la préparation du rouge d'aniline est fort simple. On insère et on mastique avec du ciment romain des vases coniques en grès, d'une capacité environ de 80 litres, dans des vaisseaux en fonte fermant hermétiquement et de même forme, insérés dans une chaudière en fonte contenant de la paraffine brute qui remplit les fonctions d'un bain d'huile. La température de ce bain est maintenue à 240° C. Chacun de ces vases a un couvercle bien ajusté, mais libre, qui est en communication, par un chapiteau en plomb, qu'on peut enlever facilement, avec un tube en plomb plongé dans l'eau ; l'autre extrémité de ce dernier tube communique avec une des grandes cheminées de l'usine, où toutes les vapeurs d'aniline et l'eau qui se dégagent de l'appareil sont aspirées dans le tube de condensation.

« Un vase semblable est chargé avec 25 kil. de chlorhydrate d'aniline, et après que ce sel a été mis en fusion, on y ajoute 32 kilog. d'acide antimonique qu'on y jette en 4 parties de 8 kilog. chaque. On ajoute ces portions d'heure en heure, de façon que cette addition dure 4 heures. Cet acide doit être soigneusement agité dans le chlorhydrate d'aniline avec une baguette en fer. Le brassage est répété à peu près de 10 en 10 minutes. L'action de l'acide antimonique est d'abord assez vive, mais bientôt elle se calme et cesse entièrement au bout de 5 à 6 heures. Le produit est puisé avec des poches en cuivre et consiste en une masse solide, épaisse, possédant une belle couleur de bronze, et qui, après le refroidissement, est cassante et facile à pulvériser. Pendant cette opération, il s'est condensé 2,50 à 3 kilog. d'aniline libre et 2 à 2,50 kilog. environ de chlorhydrate de cette base.

« La matière colorante rouge est moulue finement par une machine mue par la vapeur, puis mélangée à 22 kil. 5 de carbonate de soude cristallisé, cassé grossièrement, et on fait bouillir lentement avec 30 litres d'eau. Le mélange fait effervescence par suite de l'acide carbonique qui se dégage ; on le chauffe à environ 80° au moyen de la va-

peur, et on le maintient pendant une heure à cette température en agitant fréquemment ; on laisse alors reposer et on jette sur un filtre de toile de coton, sur lequel on lave la matière avec l'eau pour la débarrasser de tout le sel de soude.

« Cette matière est alors bouillie avec 30 litres d'eau dans des bassines en cuivre chauffées à la vapeur, abandonnée au repos, filtrée, bouillie une seconde fois dans 200 litres d'eau filtrée. Les liqueurs filtrées de ces deux décoctions sont réunies dans des cristallisoirs plats en plomb. On fait alors une troisième décoction avec 3 litres d'eau qu'on met à part et dont on précipite la matière colorante par le sel marin. Les deux premières décoctions restent 24 heures dans les cristallisoirs ; on décante les eaux-mères, et on recueille les cristaux de rouge d'aniline sur un filtre.

« Le produit s'élève, terme moyen, de 7 à 7 1/2 kilog. en matière colorante humide qui renferme un peu plus de moitié en matière sèche.

« Précédemment nous employions l'aniline que nous fabriquions nous-même et qui était très-pure, mais alors le produit ne dépassait jamais 6 kilog. en matière humide par charge ; dans les derniers temps nous n'avons traité en grande partie que de l'aniline française qui est extrêmement impure, mais qui produit plus de matière colorante. Souvent le produit s'élève à 12 et 12 1/2 kilog. en couleur humide.

« Les eaux-mères sont employées de trois à quatre fois pour faire bouillir de nouvelles charges, puis on précipite la matière colorante rouge qu'elles renferment par le sel marin. La matière ainsi obtenue possède une nuance entre le rouge d'aniline et l'écarlate, et est souvent achetée en solution telle qu'elle est, mais elle n'est pas belle, et depuis deux ans nous nous en servons pour préparer le brun d'aniline.

« En Ecosse, on emploie la plupart du temps la solution chlorhydrique du rouge d'aniline à la teinture et à l'impression. On la prépare en chauffant la couleur humide avec la moitié de son poids d'acide chlorhydrique ordi-

naire, ajoutant la quantité nécessaire d'eau chaude, laissant refroidir et filtrant. Si on veut que le rouge d'aniline acquière une nuance plus bleuâtre, la couleur encore humide est d'abord délayée dans la moitié de son poids d'acide acétique ordinaire, puis filtrée; l'acide et l'eau entraînent une matière colorante plus rouge qui adhère en petite quantité aux cristaux. La perte de poids que le rouge d'aniline éprouve par ce lavage est à peine sensible.

« Après la filtration de la solution chlorhydrique, il reste sur le filtre une poudre brun-noir qu'on mélange à de l'acide sulfurique concentré, en ajoutant ensuite de l'eau, filtrant et mélangeant de nouveau avec l'eau.

« Ainsi purifiée, la poudre est dissoute dans l'eau chaude et filtrée. Après le refroidissement, la solution a déposé une poudre verte qu'on vend en dissolution dans l'alcool. Cette matière colore la laine et la soie en très-beau pourpre.

« Le résidu des bassines après la décoction du rouge d'aniline, consiste en antimoine métallique, oxyde d'antimoine et une matière colorante rouge-violet à laquelle on n'a pas encore trouvé d'application. Le tout est calciné dans un four à réverbère jusqu'à destruction de toute la matière organique; l'oxyde d'antimoine ainsi formé est mélangé à du carbonate de soude, du sel marin et du charbon, et réduit dans un autre four à l'état d'antimoine métallique. Nous obtenons ainsi à l'état métallique jusqu'à 2/3 de l'antimoine employé à l'état d'acide antimonique.

« Quand nous avons commencé, il y a 4 ans, à mettre cette méthode en pratique, il s'est présenté de nombreuses difficultés qui, six mois après, étaient surmontées. Cette méthode, telle qu'elle est aujourd'hui, si elle n'est pas la meilleure pour la préparation du rouge d'aniline, est dans mon opinion une de celles qui me paraissent conduire à de bons résultats.

« La quantité d'acide antimonique qu'il convient d'employer n'est pas toujours la même, elle a besoin d'être modifiée suivant les diverses sortes d'aniline, mais pour

aucune sorte elle ne dépasse 35 kilog., et pour beaucoup d'entre elles 25 kilog. suffisent. »

Procédé de M. Wilson (1).

Ce chimiste prépare un rouge d'aniline en chauffant un mélange d'aniline et de toluidine avec environ 5 pour 100 d'acide nitrique ou d'acide arsénique, ou d'acide iodique, etc., à 120° et ajoute, de temps à autre, du peroxyde de manganèse ou un autre suroxyde.

PRÉPARATION DE LA ROSANILINE.

Procédé de M. P. M. Alfraise.

(Brevet du 26 août 1864. — N° 64,239. — Certificat d'addition du 5 septembre 1864).

Dans ce brevet, pris le même jour que celui relatif à la préparation de l'azonaphtylamine (Voir au livre neuvième), M. Alfraise revendique la propriété de plusieurs réactions ayant pour objet la production de la rosaniline sans passer par le rouge d'aniline.

M. Alfraise obtient, dit-il, de la rosaniline par les trois réactions suivantes :

1° Bichlorostannate d'azonaphtylamine. . 4 parties $= C^{20}H^{10}N^2, 2HCl, 2SnCl^2$
Chlorostannate de naphtylamine. . . . . 3 parties $= C^{20}H^9N, HCl, SnCl^2$
Il formerait ainsi le *trichlorostannate de rosaniline*. . . . $= C^{40}H^{19}N^3, 3HCl, 4SnCl^2$

Ce corps, traité à son tour par l'acide chlorhydrique, comprimé et séché, et l'étain précipité par le monosulfure de sodium, donnerait le *chlorhydrate de rosaniline*.

2° En faisant chauffer de 165 à 170° dans un tube scellé, un mélange de :

Azonaphtylamine.	11 parties.
Naphtylamine	10

M. Alfraise obtient aussi de la rosaniline.

(1) *Deutsche Industriezeitung*. 1864, p. 158.

3° Dans son certificat d'addition du 5 septembre 1864, M. Alfraise indique le mélange suivant, toujours pour obtenir la rosaniline :

Binitronaphtaline.	3 parties.
Naphtaméine	2
Protochlorure d'étain.	25 à 30 parties.
Acide chlorhydrique.	25 à 30

Le résultat de la réaction serait l'obtention du *trichlorostannate de leucaniline* qui, traité par l'acide chlorhydrique, puis par le monosulfure de sodium, donnerait le *chlorhydrate de leucaniline*, lequel, traité à son tour par un oxydant (le bichromate de potasse, par ex.), donnerait le *chlorhydrate de rosaniline*.

4° Enfin, M. Alfraise indique le mélange suivant pour obtenir la rosaniline :

Il chauffe de 165° à 170° :

Bichlorhydrate d'azonaphtylamine. .	3 parties.
Naphtaméine.	2
Protochlorure d'étain.	2 à 4 parties.

La seule coloration indiquée par M. Alfraise dans ce brevet, est la couleur *rouge ponceau* que lui donne son chlorhydrate de rosaniline.

Si toutes les réactions spécifiées dans les curieux brevets de M. Alfraise sont réelles, et surtout sont pratiques industriellement, il est clair que ce chimiste aurait trouvé le moyen de faire les sels de rosaniline sans le concours de l'aniline, c'est-à-dire avec une substance infiniment moins chère qu'elle, la naphtaline. Il avait alors en mains, à notre sens, le moyen de supprimer d'un seul coup le monopole que les tribunaux ont persisté à accorder à MM. Renard frères et Franc, et encore maintenant à la Société *La Fuchsine*. Comment se fait-il que les recherches brevetées de M. Alfraise soient restées pour ainsi dire à l'état de lettre morte depuis trois années, et que ni M. E. Kopp, dans ses belles études, ni M. Schutzenberger, dans son ouvrage sur les matières colorantes, ni la Société industrielle de Mulhouse, pourtant si intéressée dans

cette importante question, n'en fassent seulement pas mention?

[Voir le procédé de préparation de la chrysaniline, du même chimiste (Brevet du 5 septembre 1864. N° 64,401.)]

1865.

EMPLOI DU CHLORURE ZINCIQUE D'ANILINE A LA PRÉPARATION DE LA FUCHSINE.

Procédé de M. H. VOHL (1), *de Cologne.*

Si on mélange, dit M. Vohl, le chlorure zincique d'aniline avec un agent d'oxydation et qu'on chauffe sur un bain d'huile ou de paraffine jusqu'à 108° C., l'aniline se transforme en fuchsine. Voici un mélange propre à préparer la fuchsine :

16 parties en poids de chlorure zincique d'aniline (sec);
7.2 à 8 parties en poids d'azotate de mercure.

On réussit mieux encore quand on emploie par moitié le sel d'oxyde et le sel de protoxyde; si on chauffe le mélange sur le bain de paraffine, il se sépare à 100° C. du mercure métallique, à 110° C. des vapeurs aqueuses abondantes. La masse prend une couleur foncée et si on continue à élever la température on voit augmenter le dégagement de la vapeur d'eau. A 150° il se dégage des vapeurs d'aniline, et à 180° la réaction est terminée. La masse est rouge foncé, presque noire et pâteuse. En refroidissant elle devient dure comme une pierre et peut être aisément pulvérisée. La masse froide et en poudre est traitée par un dissolvant approprié; la fuchsine séparée du pourpre d'aniline par le dissolvant et la précipitation finit par cristalliser. On peut employer également les autres agents d'oxydation, tels que l'acide arsénique, le chlorure stannique, etc.

(1) *Le Technologiste.* Juin 1865.
Voir au Livre deuxième, chapitre II, page 97, la préparation du chlorure zincique d'aniline.

ROUGE GRENAT D'ANILINE.

Procédé de M. SCHULTZ.

(Brevet d'invention du 26 août 1865. — N° 68,979).

M. Schultz, pour fabriquer ce rouge grenat, emploie :

Fuchsine (de la société *La Fuchsine*).	16 kilog.
Alcool.	100 litres.
Eau.	80
Ammoniaque liquide.	60

Il fait chauffer, puis, lorsque la fuchsine est dissoute, il fait passer dans la masse un courant de gaz nitreux. — Il se précipite bientôt une couleur grenat qu'on lave à l'eau.

Ce procédé a été acheté par la société *La Fuchsine*.

ACTION DE L'ACIDE CHROMIQUE SUR L'ANILINE.

Observations de M. DELVAUX. — *Août* 1865.

« Lorsqu'on fait un mélange de 2 parties d'aniline, de 1 partie d'acide chromique et de 18 à 20 parties d'eau (on ajoute l'aniline à la dissolution d'acide chromique), au bout de peu de temps il se forme un précipité brun foncé. On laisse digérer 2 ou 3 jours, on filtre, on traite le précipité séché à l'air libre ou encore humide, par l'eau bouillante, et on obtient une dissolution qui teint la laine et la soie en rouge légèrement violacé.

« En ajoutant à la liqueur refroidie de l'ammoniaque ou du carbonate de soude, on a, après avoir filtré, une dissolution qui teint la laine et la soie en rouge tirant un peu sur le jaune, d'un éclat moindre que celui de la fuchsine, mais sans nuance violette. — La partie insoluble dans l'eau bouillante paraît renfermer le violet Perkin.

« Cette réaction de l'acide chromique s'opère, quelles que soient les proportions suivant lesquelles on mélange ces deux corps. Mais les proportions employées plus haut, correspondant à environ 1 éq. d'aniline et 1 éq. d'acide chromique, nous ont donné, jusqu'à présent, les meilleurs

résultats. On peut chauffer, la durée de l'opération est plus courte, mais le rouge est plus difficile à purifier.

« La propriété de cette matière colorante d'être soluble dans l'ammoniaque et le carbonate de soude sans décoloration, nous fait présumer qu'elle est différente des sels de la rosaniline. Plusieurs caractères viennent à l'appui de cette opinion; elle est soluble dans la benzine du commerce; l'acide chlorhydrique concentré la dissout en prenant une teinte verte, la coloration rouge reparaît par addition d'eau, elle est soluble dans l'acide chlorhydrique étendu et la solution conserve sa teinte rouge. »

(Voir aux additions, à la fin de l'ouvrage, la *Phénicine,* ou ponceau d'aniline, de M. Duprey.)

ÉPUISEMENT ET ÉPURATION DES FONTES DE FUCHSINE.

Procédé de M. R. BRIMMEYR. — *Le Technologiste.* Novembre 1865.

L'épuisement et l'épuration des fontes de fuchsine, faciles en petit, présentent en fabrique des difficultés et des inconvénients qu'on ne parvient qu'avec peine à écarter.

L'emploi de deux matières toxiques, tels que l'acide arsénique et l'aniline, exige de grandes précautions pour garantir les ouvriers et le voisinage de leurs effets, et malgré les efforts qu'on a faits pour préparer un produit exempt d'arsenic, il est certain que la fuchsine qu'on trouve dans le commerce sous le nom de chlorhydrate de rosaniline renferme une quantité notable d'arsenic, qui, à raison de la richesse colorante de la matière, peut bien, dans les usages ordinaires, n'avoir que peu d'action nuisible.

Les procédés divers en usage pour purifier la masse brute concourent tous à un même résultat, c'est-à-dire économie de temps, de main-d'œuvre et de réactif; mais on se heurte toujours contre la difficulté de chasser l'arsenic contenu à l'état soluble dans le résidu tant liquide que solide, et tous les moyens essayés et recommandés jusqu'à présent se sont montrés insuffisants.

M. R. Brimmeyr a cherché, en conséquence, à combi-

ner la transformation directe des acides de l'arsenic à l'état insoluble avec la préparation des sels de rosaniline, et ses premiers travaux à cet égard l'ont conduit aux conclusions suivantes qui, suivant lui, peuvent donner lieu à des applications pratiques qu'il se propose de développer plus tard : 1° sur l'acide arsénique employé, il y a environ 50 0/0 qui sont, dans la formation du rouge d'aniline, transformés en acide arsénieux. — 2° Dans la saturation par le carbonate de chaux et l'épuisement par l'eau, l'acide arsénieux reste en solution, tandis que la plus grande partie de l'acide arsénique se précipite à l'état de sous-arséniate acide de chaux. — 3° Dans le traitement de la fuchsine brute par les carbonates alcalins, tout l'acide carbonique est chassé par un équivalent de l'acide arsénique, et par conséquent sans formation de carbonate de rosaniline.

MATIÈRE COLORANTE ROUGE DÉRIVÉE DE LA TOLUIDINE OU DE LA XYLIDINE.

Procédés de M. Coupier.

(Brevet d'invention du 5 avril 1866 (1). — N° 71,106).

Pour obtenir une matière colorante rouge d'une grande richesse, le mémoire descriptif, tant du brevet principal que du certificat d'addition, indique trois procédés pour y arriver.

Les voici tous les trois dans leur plus simple expression.

Premier procédé pour obtenir une matière colorante rouge.

On fait un arséniate de toluidine avec excès d'acide arsénique hydraté, et l'on y ajoute une quantité un peu moindre d'acide chlorhydrique ; puis l'on chauffe comme pour l'aniline ordinaire.

(1) Certificat d'addition du 30 juillet 1866 au même brevet.

Deuxième procédé.

Nitroluène.. . . . . 95 parties.
Toluidine. 67

Ces deux produits doivent être obtenus avec du toluène distillant de 100 à 110 degrés.

Acide chlorhydrique. . . . . 65 parties.
Perchlorure de fer. . . . . 7 à 8

Le vase contenant le mélange doit être chauffé de 180 à 200 degrés prendant trois à quatre heures.

Troisième procédé.

Nitroxyline.. . . . . 105 parties.
Xylidine. 75

obtenues avec du xylène bouillant au-dessus de 120 degrés.

Acide chlorhydrique. . . . . 65 parties.
Perchlorure de fer. . . . . 7 à 8

La température devra être maintenue de 190 à 210 degrés pendant trois à quatre heures.

L'extraction et la purification de la matière colorante rouge se feront comme pour la rosaniline obtenue avec l'aniline ordinaire.

Selon M. Coupier, dans le premier procédé, l'acide chlorhydrique aurait pour but de favoriser la formation de la matière colorante rouge, qui, sans cela, ne donnerait lieu qu'à du charbon. C'est, en effet, ce que l'acide arsénique donne quand il est chauffé seul avec la toluidine pure.

L'importance du deuxième ou du troisième procédé est caractéristique, car elle supprime l'emploi de l'acide arsénique, dont les résidus sont si embarrassants dans les fabriques de rouge d'aniline.

Il reste à savoir si l'action du nitrotoluène, concurremment avec celle du perchlorure de fer, sur le chlorhydrate de toluidine, donnera un bon rendement en quantité et un rouge riche en nuance.

M. Alfraise (1), auquel nous empruntons la description des procédés de M. Coupier, fait suivre cette description des réflexions suivantes :

« Nous voulons émettre ici le doute qui nous est venu à l'esprit en lisant le brevet de M. Coupier. C'est l'indication donnée, dans le deuxième procédé, que le nitrotoluène et la toluidine doivent provenir de toluène distillant de 100 à 110°. Or, le toluène pur bout à 114° (Gerhardt). Un pareil toluène ne contient-il plus de benzine?

« Quant au troisième procédé, le doute ne peut avoir lieu, car le xylène ne peut alors contenir que du toluène.

« Rappelons aussi, en passant, que l'action des corps nitrés sur leurs alcalis respectifs avait déjà été signalée comme donnant naissance à des matières colorantes, dès 1861, et que M. Persoz fils, avait à cette époque, fait breveter un grand nombre de moyens pouvant produire du rouge, du violet ou du bleu. (Nous n'avons pas trouvé ces brevets.)

« L'action du perchlorure de fer n'y avait pas été consignée.

« Nous ne pouvons pas non plus terminer cet article sans relater ici un fait qui nous a frappé. C'est que le même jour que M. Coupier demandait son brevet à Paris, c'est-à-dire le 5 avril 1866, M. Holliday, dont les lecteurs du *Moniteur scientifique* se souviennent, à propos des procès en contrefaçon qu'il a soutenus en Angleterre contre MM. Maule, Simpson et Nicholson et la Société la *Fuchsine*, demandait le même jour, le 5 avril, à Paris également, un brevet d'invention pour la fabrication de matières colorantes par la même action des corps nitrés sur leurs alcalis respectifs, mais sans concours de perchlorure de fer. Comme il y est question d'aniline, de toluidine, de naphtylamine, etc., il retombe un peu dans la question de M. Coupier. Le brevet de ce dernier porte le n° 71,106, tandis que celui de M. Holliday porte le n° 71,114, ce qui ferait supposer qu'il lui est postérieur de

(1) *Brevets d'invention ayant rapport aux couleurs d'aniline*, par M. P. Alfraise. *Moniteur scientifique* du Dr Quesneville.

quelques heures. Avec cela, nous doutons que M. Holliday tire un bon parti de son brevet, car M. Persoz fils, qui l'avait fait breveter vers 1861, était un praticien aussi habile que chimiste expérimenté pour en tirer tout le parti possible.

« Pour nous résumer, en terminant, si le troisième procédé breveté par M. Coupier, celui où l'on emploie l'action du *nitroxylène*, avec le concours du perchlorure de fer sur le chlorhydrate de xylidine, si ce troisième procédé donne naissance à la rosaniline avec un bon rendement (le brevet ne l'indique pas), il vient achever l'œuvre commencée par M. Hofmann sur la génération du rouge de rosaniline. Toutefois, il resterait encore un doute, pour nous, car la formule suivante, ou 5 équivalents de xylidine donnant le carbone de 2 équivalents de rosaniline,

$$5 C^{16} H^{11} N + O^{17} = C^{80} H^{38} N^{5} + 17 HO,$$

ne donne que 5 équivalents d'azote contre 6 qu'il faudrait. Il pourrait arriver que ce soit du binitrotoluène qu'il faille faire intervenir ; alors on aurait facilement l'équation suivante avec le concours de l'action oxydante du perchlorure de fer.

$$\underbrace{C^{16} H^{8} N^{2} O^{8}}_{\text{Binitroluène.}} + \underbrace{4 C^{16} H^{11} N}_{\text{Xylidine.}} + O^{6} = \underbrace{2 C^{40} H^{19} N^{3}}_{\text{Rosaniline.}} + 14 HO \ (?)$$

PRÉPARATION INDUSTRIELLE DE L'AZALÉINE.

Procédé de M. Th. Oppler (1).

« Dans cette opération, dit M. Oppler, il est nécessaire de se servir d'un assez grand nombre de cornues tubulées en verre d'une capacité de 2 litres au plus. On charge d'abord l'azotate de mercure parfaitement sec et pulvérisé, puis l'aniline (suivant M. Schlumberger, 60 parties du sel mercuriel et 100 parties d'huile d'aniline anhydre) par la tubulure des cornues ; on ferme cette tubulure avec un bouchon bien ajusté qu'on a percé

(1) *Le Technologiste.* Août 1866.

pour y faire passer un thermomètre, et enfin on dispose les cornues dans un bain de sable. Il faut, en commençant, chauffer avec beaucoup de précautions parce qu'il se manifeste bientôt une vive effervescence dans la liqueur par le dégagement de l'eau de cristallisation du sel de mercure, eau qui distille avec de faibles quantités d'aniline dans le récipient. On maintient la température à 100° C., tant qu'il se dégage de l'eau, ensuite on l'enlève.

« Entre 140 et 150° le mélange est rouge, et on voit des raies ou bandes rouges adhérer à la paroi intérieure des cornues. On soutient cette température jusqu'à ce que ces bandes, qui sont alors rouge intense, soient devenues blanches, puis on laisse la liqueur qui a l'apparence d'un sirop, bouillir quelque temps, et enfin on termine l'opération qui, en tout, a duré quelques heures, en retirant du feu. On ne laisse refroidir que presqu'au moment où l'on peut encore verser la masse qui ressemble à du goudron, et on manipule de façon que le mercure métallique reste sur le fond des cornues. La fonte chaude et encore fluide est agitée suffisamment avec quelques centièmes d'esprit de bois ou d'alcool, et on la laisse refroidir en vase clos.

« Pour débarrasser cette fonte d'une matière colorante violette qui y adhère encore, ainsi que d'un corps résineux noirâtre, on la verse, par petites portions à la fois, dans une chaudière en fer ou en cuivre remplie d'eau bouillante qui dissout la matière colorante rouge et une trace de couleur violette. La décoction encore chaude est alors jetée sur un filtre en laine, et la liqueur filtrée est précipitée par le sel marin. »

ROUGE D'ANILINE ÉCONOMIQUE ET SON EMPLOI POUR PRODUIRE DES COULEURS DE MODE, DES BRUNS, JAUNES ET ROUGES.

Procédé de M. J.-R. Geigy (1), *de Bâle.*

Ce rouge d'aniline livré à un prix très-modéré par la maison J.-R. Geigy, de Bâle, sous le nom de *cerise,* se

(1) *Le Technologiste*, Octobre 1866.

débite soit sous forme de poudre, soit sous celle de cristaux.

« *Mode de dissolution.* — 1 kilog. de couleur cerise est broyé avec 6 kilog. d'acide acétique, et abandonné toute une nuit dans une cruche ou un vase quelconque en grès suspendu dans une cuve à teinture chaude. Le lendemain matin on verse ce mélange dans une chaudière pleine d'eau chaude, contenant environ 15 à 20 seaux d'eau, on le laisse bien se mêler, on écume avec soin, on décante ou on filtre. La liqueur rouge-brun ainsi obtenue peut être employée directement à la teinture.

« *Teinture avec la solution de cerise.* — Si on teint la laine avec la solution précédente, on obtient directement une nuance entre le ponceau et le cramoisi, c'est-à-dire cerise. Cette couleur peut à volonté être nuancée au moyen de la fuchsine (bleuâtre), de l'orseille, de la prune de Monsieur et du curcuma.

« Une application plus importante que celle de l'emploi de cette matière colorante à la production directe des nuances, est celle pour produire des couleurs brunes et les couleurs rabattues ponceau, cramoisi, en un mot de toutes les nuances rouges et les bruns foncés ordinaires.

« Les couleurs ont le feu des bruns d'orseille, et reviennent à un prix moitié moindre que les bruns au bois rouge.

« Pour colorer 60 kilog. de fil de laine, on emploie :

Solution sulfurique d'indigo	2 1/2 kil.
Cerise	1
Acide acétique.	6

« *Solution sulfurique d'indigo.* — On dissout 2 kilog. d'indigo pulvérisé dans 8 kilog. d'acide sulfurique fumant, et on étend de 14 litres d'eau.

« Le travail de la teinture est en lui-même fort simple et marche avec rapidité, parce que les fils s'égalisent très-bien. Une circonstance désagréable est que la couleur déteint un peu, mais on l'évite en employant, au dernier bouillon, un peu de tartre.

« Pour les couleurs de mode et celles brun-jaune, on remplace avec un très-grand avantage la prune de Monsieur et l'orseille par le cerise ; on se sert pour cet objet comme mordant, de tartre et d'alun. »

Le cerise Geigy est une préparation qui fournit beaucoup et donne les plus belles nuances ; à ces divers titres il mérite d'être recommandé.

PROCÉDÉ A L'ACIDE ARSÉNIQUE ACTUELLEMENT EMPLOYÉ.

M. E. Kopp a décrit dans le *Bulletin de la Société chimique de Paris* (1), le procédé actuellement employé pour fabriquer le rouge d'aniline par l'acide arsénique. Voici ce procédé :

On mélange avec précaution 20 parties d'acide arsénique sirupeux avec 12 parties d'aniline du commerce, en ayant soin de remuer constamment. On obtient ainsi une pâte cristalline rose ou rougeâtre, qu'on introduit dans de grands vases en fonte, placés au-dessus de la voûte d'un fourneau et chauffés dans un bain d'huile, de manière à pouvoir bien régulariser la température, qui ne doit pas dépasser 150 à 160° centigrades.

Dans l'importante usine de MM. Müller et Cie, à Bâle, l'opération se fait dans de grands alambics en fonte émaillée, chauffés sur deux rangées parallèles dans de vastes bains d'huile. De cette manière, on peut condenser l'aniline qui distille toujours pendant l'opération.

La masse mousse et se boursouffle en se colorant en rouge-brun de plus en plus foncé. De temps en temps, on essaie le produit en y plongeant une baguette à laquelle la matière adhère ; lorsque l'opération touche à sa fin, le produit doit être solide, à cassure nette et brillante et de couleur bronzée.

Au bout de quelques heures (3 ou 5), la masse est homogène, liquide au-dessus de 100°, mais devient solide et dure après refroidissement.

(1) Nouvelle série. T. II, p. 152 ; 1864.

On la verse encore très-chaude sur des plaques en fonte, et, après solidification, on la détache et on la concasse.

Ce produit constitue l'ancienne fuchsine brute. Traité par l'eau bouillante, il fournit une dissolution qui, filtrée à travers du sable (auquel reste adhérente la matière résineuse), présente une couleur très-riche et très-belle. Par l'addition d'un léger excès de soude caustique ou carbonatée, on en précipite la matière colorante, tandis que la majeure partie de l'acide arsénique reste en solution, à l'état d'arséniate et d'arsénite de soude. Le précipité lavé avec un peu d'eau froide et redissous dans l'acide acétique, fournit une solution concentrée et d'une grande richesse tinctoriale.

Pendant très-longtemps, on procédait ainsi dans les teintureries et dans les fabriques d'indiennes, pour la préparation des bains de teinture. Aujourd'hui la fuchsine brute a été remplacée dans le commerce par le rouge purifié et cristallisé.

L'extraction par l'eau bouillante a été abandonnée et remplacée par un traitement à l'acide chlorhydrique ou à l'acide sulfurique.

On transforme ainsi les sels neutres de rosaniline qui sont peu solubles en sels acides assez facilement solubles, et on diminue de beaucoup la longueur des épuisements.

La fuchsine brute, concassée, est introduite dans de grandes cuves avec deux fois son poids d'acide chlorhydrique quelquefois concentré, d'autres fois étendu d'une certaine quantité d'eau. On chauffe le tout à l'ébullition au moyen d'un jet de vapeur. Après deux ou trois heures, on filtre sur de la laine, pour séparer les matières résineuses insolubles du biarséniate et du bichlorure de rosaniline solubles.

Le liquide filtré est saturé par du carbonate de soude. Il se forme un précipité de chlorhydrate de rosaniline et une solution d'arséniate de soude. L'arséniate de rosaniline qui peut rester au premier moment, est rapidement converti en chlorhydrate moins soluble, par double dé-

composition opérée entre lui et le sel marin. La séparation du chlorhydrate colorant est encore favorisée par la présence dans la liqueur des sels alcalins neutres. Le dépôt, au lieu de se réunir au fond du vase, vient nager à la surface, entraîné qu'il est par l'effervescence carbonique. Il peut être enlevé avec une écumoire.

On introduit ensuite cette matière dans de grands vases en tôle renfermant de l'eau chauffée à l'ébullition au moyen de la vapeur.

La matière colorante se dissout en grande partie. La solution, séparée par filtration des impuretés, est abandonnée au refroidissement dans de grandes cuves en tôle. Elle y dépose des cristaux verts, à reflets métalliques, consistant principalement en chlorhydrate de rosaniline. Par des cristallisations répétées qui ont pour effet d'éliminer une petite quantité d'une matière brunâtre, on parvient à obtenir ce sel à peu près chimiquement pur. Cette épuration paraît être facilitée en employant, comme dissolvant, de l'eau chargée d'une petite quantité de sel ammoniac.

En traitant le chlorhydrate de rosaniline par les alcalis caustiques, ou plus économiquement par un lait de chaux pure bouillant, on obtient la rosaniline hydratée, qui est peu soluble dans l'eau froide. Celle-ci, dissoute dans les acides acétique ou sulfurique étendus, etc., donne les acétate, sulfate et autres sels de rosaniline.

Dans ces différentes préparations, il reste souvent des eaux-mères plus ou moins chargées de rouge.

Si elles sont assez riches, on précipite la matière colorante par addition d'une suffisante quantité de sel marin, après avoir neutralisé au besoin.

Le dépôt peut rentrer dans le cours normal de la fabrication. Dans le cas contraire, on peut le faire servir à la préparation de laques carminées, en ajoutant, après exacte neutralisation, une solution fraîche de tannin.

Rien n'empêche d'opérer cette précipitation en présence d'alumine, obtenue en décomposant l'alun par du carbonate de soude, sans rendre le liquide alcalin ; enfin, en y versant le tannin, l'alumine en gelée ou le sous-sel

d'alumine se précipite en mélange intime avec le tannate de rosaniline.

La solution alcaline, chargée de sel marin, d'arséniate et d'arsénite de soude provenant de la précipitation de la solution chlorhydrique de fuchsine brute, est ordinairement rejetée et s'écoule dans les ruisseaux et les rivières, au détriment de la salubrité publique.

PURIFICATION DES ROUGES D'ANILINE.

Purification des AZALÉINES (rouges aux nitrates et à l'acide nitrique).

Procédé de M. SCHNEIDER (1).

M. Schneider, professeur de chimie du collége de Mulhouse, a indiqué la méthode suivante pour purifier l'*azaléine* obtenue par le procédé de MM. Durand et Gerber-Keller (nitrates mercureux et mercurique).

Il lave la masse brute, 5 à 6 fois, avec son poids d'eau froide, pour enlever les sels d'aniline et de mercure. Le résidu sec est traité par le sulfure de carbone ou la benzine à froid; on enlève ainsi des matières goudronneuses brunes. Enfin, on dissout dans l'alcool 3/5. Cette liqueur est additionnée de son poids d'eau, et après repos le liquide clair est filtré et évaporé au bain-marie au 1/5. La matière colorante se sépare sous forme d'une pellicule cristalline.

Purification de l'aniléine de MM. LAUTH et DEPOUILLY.

Procédé de M. E. KOPP (2).

« La méthode la plus simple et la plus facile, dit M. E. Kopp, pour isoler du rouge brut (azaléine brute) la matière colorante pure, sans lui faire éprouver d'altération, est la suivante :

« On ajoute au rouge brut du carbonate de soude, pour neutraliser l'excès d'acide (acide nitrique) qu'il renferme

(1) *Répertoire de Chimie appliquée.* 1860, p. 294.

(2) *Moniteur scientifique.* T. III, 107e liv., juin 1861, p. 288.

toujours après sa préparation ; on mélange ensuite la masse avec au moins 40 fois son poids de quarz sec grossièrement pulvérisé et purifié par un traitement préalable à l'acide chlorhydrique bouillant, suivi d'un lavage à l'eau pure et de la dessiccation à 100°.

« Le mélange est traité par une solution aqueuse bouillante d'un sel neutre à base alcaline, tel que chlorure de sodium, sel ammoniac, etc.

« On filtre bouillant, et par le refroidissement la matière colorante, déjà assez pure, se dépose en quantité assez notable ; quelquefois ce dépôt affecte l'aspect cristallin, et nous avons même pu y reconnaître au microscope des octaèdres parfaitement caractérisés qui paraissaient être à base rhombe. Ce dépôt, lavé avec de l'eau à la glace, est dissous ensuite à chaud dans l'alcool faible ; on filtre et on évapore au bain-marie ; le produit ainsi obtenu, séché à 120°, est d'un vert très-brillant, même en poudre fine ; il se dissout facilement et complétement dans l'eau bouillante, l'alcool, l'esprit de bois, les acides et les alcalis dilués.

« La solution aqueuse est entièrement décolorée en y teignant un excès de soie. Elle teint avec la plus grande facilité et en couleurs très-pures et très-riches la laine, la soie, et communique la même couleur au coton qu'on en imprègne. La nuance est rouge carminé, avec un léger reflet violacé ; la matière colorante se combine en proportions définies avec le tannin, formant des combinaisons insolubles ou presque insolubles dans l'eau. »

Ces deux modes de purification n'ont pas été imaginés dans un but industriel, mais uniquement pour faciliter l'étude chimique de l'azaléine.

Procédé de M. Ed. Willm (1).

« Le rouge d'aniline cristallise surtout très-bien dans une solution aqueuse de créosote ; on y dissout le rouge

(1) *Bulletin de la Société industrielle de Mulhouse.* Novembre 1861. — Note présentée à l'occasion du bleu d'aniline de M. Lauth, par M. Ed. Willm, dans la séance du 30 octobre 1861.

à l'ébullition, et après 12 heures de repos, il se dépose en cristaux assez volumineux. C'est un très-bon moyen de purification, qui réussira peut-être pour d'autres dérivés colorés de l'aniline; il donne de très-bons résultats, même lorsqu'on opère sur de petites quantités.

1864.

PRÉPARATION DE LA FUCHSINE CRISTALLISÉE.

Procédé de M. HABEBANCK (1).

La fuchsine brute, telle qu'on l'extrait des cornues dans sa préparation par l'acide arsénique, est brisée en morceaux, puis bouillie dans un mélange de sel marin et d'eau (5 parties) correspondant aux équivalents d'acide arsénique qu'on a employés. Cette fuchsine brute introduite dans la liqueur bouillante fond promptement, et se transforme en une masse oléagineuse qui, en se refroidissant, se solidifie et tombe au fond. On abandonne au repos pendant deux heures, on décante la liqueur qui surnage, qui, avec un peu de fuchsine, contient les combinaisons arséniques de la soude, puis on y précipite la matière colorante dissoute. On filtre, on fait bouillir le précipité avec la fuchsine résineuse qu'on a obtenue déjà dans l'eau, on répète l'opération et on filtre.

On rejette les premières eaux qui sont impures, et ce sont celles des troisièmes et quatrièmes ébullitions qui donnent les cristaux les plus purs. Les eaux-mères servent à de nouvelles opérations. La précipitation de la fuchsine brute (arséniate de rosaniline) au moyen du sel marin, s'opère très-aisément et complétement. Ce travail est moins dispendieux que la méthode usitée, et l'ouvrier est moins exposé à être blessé profondément par les liqueurs qui ne sont plus acides, mais neutres, et en enduisant ses mains avec du suif, il peut très-bien se garantir de l'arséniate alcalin.

(1) *Dingler's Polytech. Journ.* T. CLXXI, p. 73, et *Technologiste.* Mars 1864.

PURIFICATION DE LA FUCHSINE PRÉPARÉE PAR L'ACIDE ARSÉNIQUE.

Procédé de M. V. Kletzinsky (1).

La masse brute de couleur pourpre et poisseuse (obtenue par l'action de l'acide arsénique sur l'aniline) est dissoute dans l'acide chlorhydrique pur et étendu. — La liqueur filtrée est neutralisée avec du carbonate de soude en évitant tout excès, au moyen de quoi il reste de l'arsénite et de l'arséniate de soude, du chlorure de sodium, un peu de sel ammoniac et de la rosaniline, tandis que la masse principale (fuchsine) se sépare en masses visqueuses d'un vert métallique brillant.

Cette masse, dite purifiée, est bouillie à plusieurs reprises avec une solution demi-saturée de sel marin, dans laquelle la rosaniline est à peu près insoluble et ainsi suffisamment purifiée pour que des échantillons essayés à l'appareil de Marsh ne révèlent plus aucune trace d'arsenic. La masse complétement purifiée est dissoute dans l'acide acétique ou dans l'alcool où elle cristallise. — Si on dissout cette masse dans un verre d'eau aiguisée d'acide nitrique dans laquelle elle est aussi soluble que dans l'eau pure, et qu'à cette solution on ajoute une dissolution chaude et concentrée de sel marin, il s'en sépare l'hydrate de rosaniline (fuchsine) en petites écailles couleur d'or, vertes, brillantes, qui ont une finesse extraordinaire.

MODE DE PURIFICATION APPLICABLE A PRESQUE TOUS LES ROUGES BRUTS D'ANILINE.

Par M. Hofmann (2).

Les couleurs brutes contiennent encore de l'aniline non déposée, surtout sous la forme de sels ; elles contiennent

(1) *Le Technologiste*. Juin 1865.

(2) Rapport sur les produits chimiques industriels (classe II, section A) de l'Exposition internationale de Londres, en 1862.

en outre, des matières résineuses ou goudronneuses, les unes insolubles dans l'eau et dans les acides étendus, d'autres solubles dans le bisulfure de carbone, le naphte ou dans les solutions alcalines caustiques ou carbonatées.

En faisant bouillir le rouge brut avec un excès d'alcali, on chasse l'aniline non décomposée, l'acide existant dans le produit se trouvant fixé par l'alcali. Une très-petite quantité seulement de matière colorante rouge est dissoute dans cette phase du traitement.

En traitant le résidu légèrement lavé à l'eau froide, par de l'eau bouillante, acidulée avec un acide minéral, le rouge d'aniline est dissous, tandis que les matières goudronneuses restent insolubles.

En filtrant la solution bouillante et en saturant l'acide par cet alcali, la matière colorante est précipitée dans un état de pureté déjà assez tolérable. Cette précipitation peut être facilitée et améliorée en dissolvant du sel marin dans la solution saturée.

En dissolvant de nouveau le précipité rouge (qui maintenant a atteint un degré de pureté déjà très-satisfaisant) dans un acide non employé en excès, on obtient une solution qui, très-fréquemment, cristallise, et dont on peut précipiter le rouge pur par une nouvelle addition de chlorure de sodium ou d'un autre sel alcalin.

UTILISATION DES RÉSIDUS PROVENANT DE LA PRÉPARATION DES COULEURS D'ANILINE ET REVIVIFICATION DE L'ACIDE ARSÉNIQUE.

Procédés de M. le Dr BOLLEY (1), *de Zurich, professeur à l'Ecole polytechnique de la Suisse.* — 1863.

« Dans des recherches concernant la fabrication des couleurs d'aniline faites au laboratoire de l'Ecole polytechnique de la Suisse, M. Bolley a cherché les moyens d'utiliser les acides arsénieux et arsénique, contenus dans les résidus de la fabrication de la fuchsine. Des considé-

(1) *Schweitz. Polyt. Zeitschr.* 1863.
Le Technologiste. Juin 1863.

rations d'hygiène publique et d'économie manufacturière rendent en effet très-désirable de trouver un moyen de tirer parti de ces résidus, dans les fabriques mêmes. Dans beaucoup de localités, il est parfois difficile de se débarrasser, sans nuire à autrui, de ces résidus empoisonnés; en outre, la consommation en acide arsénieux est si considérable et le nombre des fabriques d'aniline augmente tellement chaque jour, qu'il est à craindre que le prix de cet acide ne subisse une assez forte élévation.

On a proposé d'ajouter à ces liquides qui renferment du sel marin, de l'arsénite et de l'arsénate de soude, et parfois, si la fabrication n'a pas été faite d'une manière exacte, une petite quantité de carbonate de soude ou d'acide chlorhydrique, un excès de lait de chaux, afin de précipiter les acides de l'arsenic sous forme solide et de pouvoir laisser écouler les liquides d'une innocuité parfaite. Mais M. Bolley s'est assuré que ce moyen était tout à fait insuffisant.

Le lait de chaux, ainsi que le mélange d'une solution de chlorure de calcium avec le lait de chaux dans tous les rapports solubles, à la température ordinaire ou à celle de l'ébullition, laissent toujours une quantité très-notable des deux acides de l'arsenic et surtout de l'acide arsénieux en solution dans les liqueurs.

Après bien des tentatives qui, dans des applications en grand, auraient été très-prolongées et trop dispendieuses, M. Bolley pense que le moyen le plus simple est la distillation avec l'acide chlorhydrique ou, quand il y a présence du chlorure de sodium, en ajoutant un peu d'acide sulfurique, afin de pouvoir extraire l'arsenic à l'état de chlorure volatil.

M. Bolley a recherché également si les vapeurs qui se dégagent pendant l'extraction de la fuchsine par l'acide chlorhydrique étaient arsénicales et pouvaient être nuisibles aux ouvriers et à la végétation environnante, et comment il serait possible de les éviter.

D'abord, c'est un fait connu, que quand on distille un mélange d'acides arsénieux ou arséniques avec l'acide chlorhydrique, il y a formation d'un chlorure d'arsenic

$AsCl^2$ qui est très-volatil et se mélange aux vapeurs de l'acide chlorhydrique qui s'évapore, chlorure qui, quand on y ajoute une plus grande quantité d'eau, se résout en acide arsénieux et acide chlorhydrique.

Or, des expériences faites sur des liqueurs obtenues dans une grande fabrique, en traitant la fuchsine brute par l'acide chlorhydrique, et soumises à la distillation, ont démontré que l'ébullition de ces liqueurs provoquait la volatilisation d'un peu plus de 1/2 gramme d'acide arsénieux par litre de liquide évaporé, quantité qui ne nuirait peut-être pas autant à la végétation que l'acide chlorhydrique évaporé simultanément.

Dans tous les cas, elles indiquent qu'on ne saurait prendre trop de précautions pour garantir les ouvriers chargés de brasser, écumer, écouler la solution sodique, et qu'au nombre de ces précautions, il faut compter un vigoureux tirage des vapeurs par la cheminée.

Pour utiliser l'arsenic des liqueurs de fabrique, il faudrait les évaporer avec lenteur pour les concentrer, puis les mélanger à de l'acide chlorhydrique très-concentré et distillé. En ajoutant de l'eau au produit, il se séparerait de l'acide arsénieux, et l'acide chlorhydrique faible pourrait être utilisé pour épuiser, à l'aide de l'ébullition, une nouvelle quantité de fuchsine brute.

Du reste, il paraît très-facile d'éviter même la formation des vapeurs arsénicales; il suffit pour cela de substituer l'acide sulfurique à l'acide chlorhydrique. M. Bolley assure de la manière la plus positive que d'après de longues expériences faites sur la quantité et la qualité du produit, cette substitution fournit les mêmes résultats que les moyens employés ordinairement pour dissoudre la fuchsine.

En employant l'acide sulfurique, il se forme du sulfate de soude qui cristallise en grande quantité par le refroidissement et pourra s'écouler dans les verreries. D'ailleurs, le prix actuel de l'acide sulfurique comparé à celui de l'acide chlorhydrique, ne paraît pas s'opposer à cette substitution.

Procédé de MM. Tabourin *et* Lemaire.

(Brevet d'invention de janvier 1866. — N° 70,183).

Dans le traitement de l'aniline par l'acide arsénique, il y a un résidu solide formé surtout de résine, et un résidu liquide d'eaux arsénicales qu'on divise en eaux concentrées, eaux moyennes et eaux faibles.

Les eaux concentrées et moyennement concentrées sont solidifiées par la chaux vive, et la matière qui en résulte est pulvérisée et calcinée avec du charbon; l'arsenic réduit se volatilise et brûle dans des fours incandescents; l'acide arsénieux formé est recueilli et tranformé en acide arsénique par l'eau régale.

Le résidu solide est seulement brûlé, les résines qu'il contient servent de charbon.

Les eaux faibles sont traitées par un lait de chaux mélangé de chlorure de manganèse; ce dernier sel a pour objet de réduire l'acide arsénique à l'état d'acide arsénieux; il se produit un précipité d'arsénite de chaux, qui, séché et calciné, donne aussi de l'acide arsénieux.

Procédé de M. Sopp.

(Brevet d'invention du 19 février 1866. — N° 70,339).

100 kilogrammes de résidus sont traités par l'acide chlorhydrique en quantité très-variable (70 à 80 kilog.), la partie insoluble est lavée à l'eau bouillante et traitée par l'acide nitrique, qui laisse un véritable noir d'aniline non dissous, et donne, par le refroidissement des cristaux, une matière colorante jaune qu'on aurait pu obtenir en pâte en refroidissant l'acide nitrique par une addition d'eau. (Voir fin de l'ouvrage, aux additions.)

La solution chlorhydrique, saturée par le carbonate de soude, forme un dépôt d'un vert foncé, en même temps que la liqueur claire contient un mélange d'arsénite et d'arséniate de soude. Ce liquide est additionné de chaux, et le précipité est repris par l'acide sulfurique mélangé d'un peu d'acide nitrique pour suroxyder l'acide arsénieux mis en liberté, de sorte que tout l'acide arsénieux contenu dans le résidu est revivifié.

Quant au dépôt vert foncé, lavé de nouveau à l'eau bouillante, il donne un peu de fuchsine cristallisable; si on le traite ensuite par l'eau ammoniacale contenant un peu de savon, il donne une couleur *ponceau* magnifique; si, au contraire, on le dissout de nouveau dans l'acide chlorhydrique, on a une couleur d'un bleu-violet qui n'est pas belle, mais qui est solide, et le tissu teint avec cette couleur, étant repris par une solution faible de permanganate de potasse, prend une teinte dite *marron*.

Procédé de MM. Rendu *et C*[ie]*, à St-Fons (Rhône).*

(Brevet d'invention du 26 mars 1866. — N° 70,795).

Les résidus sont simplement calcinés dans un fourneau à parois de coke, communiquant avec des chambres spéciales où vient se condenser l'acide arsénieux; on le recueille et on le sublime dans des cornues en fonte.

Si l'on veut avoir de l'arsenic métallique, on ajoute aux résidus une certaine quantité de poudre de charbon; l'arsenic est réduit et volatilisé. On peut le transformer en acide arsénieux par les moyens connus.

CARACTÈRES DES ROUGES DITS D'ANILINE.

Caractères de la fuchsine au bichlorure d'étain. — D'après M. Guignet (1).

Elle se dissout en rouge vif dans l'alcool et l'esprit de vin; elle est aussi un peu soluble dans l'éther et le sulfure de carbone. L'eau bouillante la dissout avec une couleur rouge, et dépose par le refroidissement des paillettes mordorées qui ne paraissent pas présenter de forme cristalline nette.

L'acide nitrique pur la dissout avec une couleur jaune. La dissolution étendue d'eau devient rouge. Elle donne avec le nitrate d'argent un précipité de chlorure d'argent,

(1) Recherches sur la fuchsine communiquées à la Société chimique de Paris, le 23 décembre 1859. — *Répertoire de Chimie pure*. Février 1860, p. 117.

ce qui prouve bien que la liqueur contient un chlorhydrate.

La dissolution nitrique, évaporée à une douce chaleur, laisse déposer des cristaux prismatiques très-nets, formant des groupes rayonnés. Ces cristaux présentent, sous le microscope, l'aspect du nitrate d'ammoniaque. Ils sont fortement colorés en brun.

L'eau et l'alcool décomposent partiellement ces cristaux en se colorant en rouge ; toutefois, une partie du sel cristallise de nouveau sans altération.

L'acide sulfurique concentré décompose la fuchsine en dégageant d'abondantes vapeurs d'acide chlorhydrique. Il se forme une dissolution jaune qui se prend par le refroidissement en une masse de paillettes jaunes semblables au mica. Ces paillettes, dit M. Guignet, paraissent constituer un sel acide.

En saturant la liqueur par du carbonate de baryte, on obtient un autre sulfate cristallisé en aiguilles incolores.

Enfin, si l'on traite la fuchsine par l'acide chlorhydrique, on obtient une dissolution jaune qui laisse déposer des cristaux prismatiques bruns.

Tous les sels précédents sont précipités quand on sature exactement leurs dissolutions par l'ammoniaque. Il se dépose des flocons rouge-carmin peu solubles dans l'eau, très-solubles dans l'alcool, qui se colore en rouge vif.

Au contact de l'ammoniaque ou de la potasse en excès, ces flocons rouges se décolorent complétement et se changent en une matière blanche insoluble ; mais ce corps reprend sa coloration par l'action de l'eau ou des acides.

La même propriété se retrouve dans les tissus de coton albuminés, teints en fuchsine.

La potasse caustique les décolore complétement, et la couleur reparaît par l'action de l'eau pure ou des acides.

Ces expériences intéressantes de M. Guignet méritent d'être répétées sur des fuchsines bien purifiées.

Caractères de la fuchsine et de l'azaléine purifiées par le procédé de MM. Persoz, De Luynes et Salvetat.

Dissolution dans l'alcool. — Précipitation par l'ammoniaque. — Filtration. — Saturation de la liqueur ammoniacale par l'acide acétique. — Puis addition d'une solution saturée de bichromate de potasse produisant un abondant précipité rouge qu'on recueille sur un filtre et qu'on lave jusqu'à disparition complète du bichromate.

Le précipité ainsi lavé, dissous dans l'eau chaude, donne des solutions rouges identiques, quelle que soit l'origine du produit. La solution aqueuse de la matière colorante pure ainsi obtenue se comporte avec les réactifs de la manière suivante :

Les alcalis caustiques, les carbonates alcalins en opèrent la décoloration soit à froid, soit à chaud, mais sans détruire la couleur, car celle-ci reparaît à volonté, moyennant l'intervention d'une quantité convenable d'acide.

Le chlorure platinique trouble à peine ces dissolutions; mais, au bout d'un certain temps, il se forme un précipité pourpre violacé.

Le chlorure aurique donne spontanément un précipité pourpre foncé.

Le sulfocyanure potassique ne produit d'abord rien; au bout d'un certain temps, on voit apparaître un précipité couleur pourpre de Cassius.

Le chlorure stanneux, à froid, décolore presque complétement la solution; à chaud, elle affecte une couleur rosée lie de vin, et si alors on y verse quelques gouttes de carbonate sodique, il se forme à l'instant un précipité de laque rose.

Le chlorure stannique modifie déjà à froid, d'une manière notable, la couleur de la dissolution; à chaud, l'altération est bien plus prononcée, car on ne peut précipiter de la couleur qu'une laque rosâtre et sale.

Le manganate et l'hypermanganate potassiques ne donnent lieu à aucun précipité; cependant il y a altération de la matière colorante qui passe au fauve.

L'hyposulfite sodique fait virer la nuance rouge cerise à une nuance violacée.

Le chlore bleuit d'abord et décolore ensuite.

Le chlorure de chaux décolore partiellement à froid, et détruit la matière colorante à chaud ; le chlorure stanneux ne peut plus faire reparaître la couleur.

Les sels saturés à base alcaline précipitent la liqueur lorsqu'elle est très-concentrée ; l'action est la même que celle de la précipitation du carmin d'indigo et du savon sous l'influence de certaines matières salines.

L'acide sulfureux décolore la solution ; mais l'intervention d'un agent oxydant, employé avec précaution, permet de faire renaître la couleur.

La matière colorante purifiée de la solution obtenue par la fuchsine ne contient pas de chlore, et d'après le rapport, quelle que soit l'origine de la matière rouge, elle renferme toujours environ 70 0/0 de carbone et 13 pour 0/0 d'azote.

Les caractères des divers sels de rosaniline sont décrits dans le mémoire de M. Hofmann, inséré *in extenso* dans l'appendice qui termine notre ouvrage. — *Note n°* 7.

DÉTERMINATION DE LA COULEUR D'UN ÉCHANTILLON D'AZALÉINE PRÉPARÉE PAR M. GERBER-KELLER, DE MULHOUSE.

Par M. CHEVREUL.

« Cette belle matière a un brillant métallique, un nitens (1) remarquable, dont la couleur appartient au jaune-vert ou au 1er jaune-vert du 1er cercle chromatique ; et ce qui me paraît intéressant, c'est que la couleur qu'elle donne à la laine et à la soie non mordancées correspond au violet-rouge, au 5 violet et au 1 violet-rouge du même cercle, de sorte que la couleur réfléchie par l'azaléine paraît bien être complémentaire de la couleur qu'elle donne aux étoffes de laine et de soie. — Cette

(1) *Nitens*, participe du verbe *nitere*, luire, briller. — Qualité que présentent les matières colorées, sous le rapport du terne ou du brillant.

correspondance est, à mon sens, un motif de considérer le jaune-vert et le violet-rouge comme occupant la place qu'ils doivent occuper définitivement dans la construction des cercles chromatiques hémisphériques. A ce point de vue, la détermination de la couleur métallique de l'azaléine a quelque intérêt. »

CHLORHYDRATE D'ANILINE ET NITROBENZINE.

ROUGE D'ANILINE.

Procédé de M. Holliday.

(Brevet français du 5 avril 1866. — N° 71,114. — Patente anglaise de 1866).

Le principe de ce procédé, avec lequel M. Holliday fabrique du rouge, du violet et du bleu d'aniline, repose sur l'action de la nitrobenzine sur les sels d'aniline et surtout sur le chlorhydrate d'aniline.

« La couleur rouge, dit le brevet français, est obtenue par l'emploi de nitrobenzol, nitrotoluol ou leurs équivalents, ainsi que par la nitronaphtaline, binitronaphtaline trinitronaphtaline avec un sel d'aniline, ou de toluidine ou leurs équivalents.

« Voici la manière de procéder : on mélange 20 parties d'acide chlorhydrique du commerce avec 20 parties d'aniline ou de substances équivalentes à un haut point d'ébullition, avec environ 10 parties de nitrobenzol, de nitrotoluol ou de leurs équivalents (5 parties pourraient être employées avec avantage) en chauffant le mélange pendant trois à quatre heures graduellement, et en élevant la température jusqu'à 227° C. et jusqu'à ce qu'il se produise une masse dure (comme celle qu'on obtient avec l'acide arsénique et l'aniline). La masse dissoute et purifiée suivant la méthode ordinaire pour obtenir les teintures d'aniline, produira une teinture rouge. Si on emploie l'aniline à un point bas d'ébullition, on obtiendra différentes nuances bleues.

« Les procédés de M. Holliday consistent aussi à mélanger environ 20 parties en poids d'acide chlorhydrique avec 20 parties d'aniline à un haut point d'ébullition ou

bien encore de toluidine et 10 parties de nitronaphtaline. On chauffe graduellement ce mélange dans une chaudière jusqu'à une température de 227° C. ou à peu près (tout le procédé est semblable à celui qui se rapporte à l'acide arsénique et à l'aniline pour faire la teinture rouge) jusqu'à ce que le tout forme une masse tant soit peu durcie.

Les nuances peuvent être variées du rouge au pourpre ou bleu-gris en modifiant la qualité de l'aniline. On peut obtenir les mêmes résultats en supprimant la nitronaphtaline et en lui substituant de la binitro ou de la trinitronaphtaline. »

CHAPITRE II.

Bleus d'aniline.

Synonymie des bleus d'aniline :

Bleu d'aniline.
Bleu de Paris (MM. Persoz, De Luynes et Salvetat).
Bleu de Lyon (MM. Girard et De Laire).
Bleu de Mulhouse (MM. Gros-Renaud et Schœffer).
Azurine (MM. Calvert, Lowe et Clift).
Azuline.
Bleu de rosaniline (MM. Monnet et Dury).
Bleuine (M. Gilbée).
Oxyphénylanilide (M. Willm).
Dioxyphénylamide ou Azuline (M. Willm).
Bleu-lumière.
Bleu de méthylaniline.
Rosaniline triphénylique (M. Hofmann).
Hydrochlorate de rosaniline triphénylique (*Id.*).
Ou Hydrochlorate de triphénylrosaniline (*Id.*).
Sel de triphénylrosaniline (M. Hofmann).
Bleu de toluidine.
Sel de tritoluylrosaniline (M. Hofmann).
Lavande! (Exposition de 1867.—Soieries.—Classe 31.)
Bleu de rosotoluidine (A. Schlumberger).

Réactions bleues antérieures au premier procédé brévelé.

1834.

Runge. — Annales de Poggendorff. — T. 21 et 22. (*Voir les notes 2 et 3 de l'appendice.*)

1840.

Fritzche.—[Erdmann. — Journ. fur prakt. chemie. (T. 20, p. 453 et suiv.) fait voir qu'une solution aqueuse d'acide chromique produit avec l'aniline un précipité *bleu* noirâtre.]

Fritzche. — Même Journal. — T. 28, p. 202. — Ce qui reporterait, croyons-nous, à l'année 1844 ou 1845.

Action d'une solution de chlorate de potasse dans l'acide chlorhydrique (en évitant un excès de cet acide) sur une solution aqueuse d'un sel d'aniline mélangée de son volume d'alcool; « il se dépose au bout d'un certain temps un précipité floconneux d'un *beau bleu indigo.* » (Voir dans le présent chapitre, février 1861. — Diverses réactions bleues.)

1850.

Berzélius. — *Traité de chimie*, 2e édition française. — T. VI, p. 215.

« L'aniline anhydre, mêlée avec quelques gouttes d'acide nitrique fumant, se colore immédiatement en *beau bleu foncé.* »

Cette coloration bleue a été observée pour la première fois, en 1843, par M. Hofmann.

Même page. — *Acide chloreux.* — « La couleur bleue, que l'aniline prend d'abord par l'effet de l'acide nitrique, paraît appartenir à un produit de transformation intermédiaire ayant des propriétés basiques. On l'obtient aussi en mêlant une solution de chlorure anilique avec de l'acide chloreux; toute la masse, si elle est suffisamment concentrée, se prend en une *bouillie bleue.* On n'a pas étudié davantage le composé bleu. Cette co-

loration peut servir de réactif propre à déceler l'existence de l'aniline et des sels aniliques. Par l'addition d'un faible excès d'acide, le composé devient rouge; il reprend sa couleur bleue par la saturation avec un alcali en excès. L'emploi d'une trop grande quantité d'acide développe du chlore, et la réaction se détruit. On fait cet essai de réaction avec une solution d'hypochlorate calcique, dans laquelle on verse goutte à goutte une solution d'aniline ou de sel anilique; le mélange se colore en *bleu;* mais la liqueur ne tarde pas à se couvrir d'une pellicule irisée, et la liqueur passe au rouge sale. Cette réaction est faible dans une solution alcoolique et faible dans une solution éthérée. Si l'aniline est souillée de leucoline, celle-ci se sépare en gouttes brunes à la surface de la liqueur bleue. »

Nous croyons que cette réaction a été signalée par M. Hofmann, dans son travail de 1843.

1853.

BEISSENHIRTZ.— *Ann. der chem. und phar.*, 1853. — T. 87, p. 376.

Ce chimiste décrit le premier la couleur résultant du mélange de l'aniline avec du bichromate de potasse additionné d'acide sulfurique concentré.

« En fait, c'est là la réaction même qui constitue le point de départ de toute l'industrie anilique. »— (M. Hofmann).

1860.

Procédé de M. BÉCHAMP.

(Brevet d'invention du 22 juin 1860. — N° 45,492).

Ce bleu est obtenu en faisant passer un courant de gaz chlore dans de l'aniline, qui se colore aussitôt en brun par le passage du gaz. On porte alors la température de 180 à 200°; on continue à maintenir cette température et à faire passer le courant de chlore, et le liquide, changeant de couleur, passe à la couleur bleue.

Un certificat d'addition à ce brevet a été pris le 21 juin 1861 :

Pour revendiquer, 1° l'emploi du brome et de l'iode en lieu et place du chlore ; 2° pour préparer le bleu d'aniline en faisant réagir le perchlorure de fer sur l'aniline ; 3° pour obtenir le même bleu au moyen de la réaction du chlorostannate d'aniline et de l'azotate d'aniline.

BLEU D'ANILINE, DIT BLEU DE LYON.

Procédé de MM. DE LAIRE *et* GIRARD.

(Brevet d'invention du 6 juillet 1860. — N° 45,826).

Dans ce brevet, les inventeurs réclament l'emploi de l'acide arsénique pour la préparation d'une matière colorante bleue.

Sans les proportions d'acide arsénique qui sont plus considérables, la préparation et la purification de cette matière sont identiquement les mêmes que celles de la matière rouge.

Nous ferons remarquer ici que, pour préparer la matière rouge, l'on emploie des équivalents égaux d'acide arsénique et d'aniline ; si l'on vient à augmenter la proportion d'acide de 1/4, 1/2, 3/4, pour une partie d'aniline, on obtient une matière colorante violette qui est un véritable mélange de la matière colorante rouge et bleue.

On comprend que la matière brute puisse contenir plus ou moins de rouge, ou plus ou moins de bleu, suivant que l'on s'approche le plus d'une proportion qui fournit le rouge ou le bleu.

L'opération s'effectue aussi bien si, au lieu d'employer l'aniline, on fait réagir l'acide arsénique sur un sel quelconque d'aniline ou de ses congénères.

Certificat d'addition à ce brevet, en date du 2 janvier 1861.

Lorsqu'on traite l'aniline par l'acide arsénique, la réaction donne des matières colorantes rouges, bleues, violettes, et une certaine quantité de jaune, suivant les pro-

portions des substances employées. Cette matière colorante jaune, mélangée avec des autres couleurs, gâtait les nuances. Il s'agissait de déterminer les proportions d'aniline et d'acide arsénique qui donnaient le maximum de matières colorantes rouges, bleues et violettes, et le minimum de jaune. L'expérience a montré que les proportions les plus favorables étaient de 1 partie d'acide arsénique pour 1 partie 1/2 à 2 d'aniline.

12 DÉCEMBRE 1860. — Brevet français de MM. F. Calvert, Ch. Lowe et S. Clift, de Manchester. — *Emeraldine* et *azurine*.

BLEU D'ANILINE OU AZURINE.

Procédé de MM. F. CALVERT, Ch. LOWE, *et* S. CLIFT, *de Manchester* (1).

(Patente anglaise du 11 juin 1860. — N° 1,426. — Brevet d'invention du 12 décembre 1860. — N° 47,766).

La couleur verte produite par les procédés de ces chimistes (voir l'*émeraldine* aux couleurs vertes d'aniline, chapitre V) est convertie en *azurine* de couleur bleue ou pourpre, en faisant bouillir les pièces dans une solution faible de savon ou d'un alcali, après quoi on fait sécher. La solution de savon doit contenir 25 grammes de savon des imprimeurs par litre d'eau, et le bain alcalin 6 grammes de potasse ou de soude caustique aussi par litre.

On peut se dispenser du bain de savon ou alcalin en passant les pièces à travers une solution contenant 6 gr. de chromate ou de bichromate de potasse par litre d'eau.

La couleur bleue dont nous venons d'indiquer la préparation n'a pas besoin de mordants alumineux ou autres pour adhérer aux fils ou aux tissus.

(1) E. Kopp, Examen des matières colorantes dérivées du goudron de houille. 1re partie, p. 64 et 77.

Repertory of Pat. Inv. Novembre 1861, p. 384. *Chemical News* 1861, 23 février, p. 126.

1861.

ACTION DE L'ANILINE SUR LE ROUGE D'ANILINE. BLEU DIT BLEU-LUMIÈRE.

Procédé de MM. Girard *et* De Laire (1).

(Brevet d'invention du 2 janvier 1861. — N° 48,033).

Ce procédé repose sur l'action de l'aniline sur le rouge d'aniline, tel qu'il est livré au commerce (l'acétate de rosaniline est celui qui donne le meilleur résultat). Suivant le mode d'opérer, les inventeurs obtiennent soit du violet, soit du bleu d'aniline.

Ils obtiennent d'abord du violet d'aniline, sur lequel ils font réagir à chaud l'acide chlorhydrique (voir la préparation du violet d'aniline par ce moyen, au chapitre IV. Tome II, page 46).

Préparation du bleu d'aniline. — Pour obtenir le bleu, il faut faire bouillir plusieurs fois la masse violette obtenue par les opérations décrites tome II, p. 46, avec de l'acide chlorhydrique étendu d'une petite quantité d'eau (1 p. d'acide pour 5 d'eau) et lavé ensuite à l'eau bouillante.

La masse que l'on obtient ainsi présente un reflet cuivré d'un très-bel aspct.

Il suffit, pour l'employer en teinture, de la dissoudre dans le vinaigre, dans l'alcool ou dans l'esprit de bois et d'étendre d'une quantité d'eau convenable les dissolu-

(1) *Repertory of Patent. Invent.* Nov. 1861, p. 384. Moniteur scientifique. T. 7, p. 4.

Ce procédé a été cédé par les inventeurs à la Société « *la Fuchsine.* »

La fabrication de ce bleu a commencé à Lyon, dans l'usine de la Société, en avril ou mai 1861.

Ce même procédé a été cédé à la maison Simpson, Maule et Nicholson qui, depuis le mois de juillet 1862, a mis en pratique ce procédé et a payé à ses propriétaires un droit de 16,000 liv. sterl. (400,000 fr.).

Voir la patente, prise au nom de M. Nicholson, du 24 juin 1862.

(Procès du bleu d'aniline en Angleterre, Renard contre Levinstein). Voir à l'*Appendice* la note n° 8.

Les liqueurs qui ont été obtenues en traitant la masse violette par l'acide chlorhydrique et l'eau contiennent, comme nous l'avons dit, du chlorhydrate d'aniline et de la matière colorante rouge; on précipite ces liqueurs par un alcali, et l'on retrouve ainsi l'aniline, qu'on purifie par la distillation.

Ayant ainsi constaté la formation du bleu en laissant réagir le rouge d'aniline sur l'aniline, à la température convenable, on a pensé qu'on pourrait remplacer le fuchsine ou tout autre rouge d'aniline par certains produits de l'aniline, comme l'indisine, par exemple. Effectivement on a constaté qu'en chauffant vers 165° C. l'indisine et l'aniline, on obtenait une certaine quantité de bleu, l'aniline étant en excès.

Enfin au lieu de prendre, soit le premier mélange indiqué, l'aniline et le rouge d'aniline, soit le second mélange d'aniline et d'indisine, on a fait réagir l'aniline sur un mélange d'aniline et d'un des corps qui engendrent le rouge et le violet.

C'est ainsi qu'en faisant réagir à une température de 165° C., pendant un temps qui varie suivant la nature des corps employés, l'aniline et le bichlorure d'étain ou l'aniline et le sesquichlorure de carbone, ou bien l'aniline et l'acide arsénique, et en général l'aniline et les corps variables de transformation, on obtient encore le bleu d'aniline.

Suivant la nature de l'agent employé, il convient d'opérer en vase clos ou sous la pression ordinaire; ainsi, par exemple, avec le bichlorure d'étain, il est nécessaire d'opérer en vase clos; tandis qu'avec l'acide arsénique, on peut opérer à la pression ordinaire.

On peut employer, pour isoler et purifier les matières bleues et violettes, plusieurs méthodes, soit en traitant le produit de la réaction par un véhicule capable de dissoudre le corps résineux qui accompagne la matière bleue, soit en traitant par des dissolvants la matière colorante qui laisse la résine à l'état insoluble.

La matière se présente à l'état solide, d'une couleur bleue plus ou moins pure. Elle se dissout d'autant mieux

dans l'eau qu'elle est plus débarrassée des corps de nature résineuse qui la souillent. Elle est soluble dans l'alcool, dans l'esprit de bois, l'acide acétique, peu soluble dans l'éther, le sulfure de carbone, etc. La solution aqueuse est précipitée par l'acide chlorhydrique et tous les sels à réaction acide, par les bases et par les sels à réaction basique. La majeure partie des sels neutres, sel marin, sulfate de soude, chromate de potasse, le précipitent encore.

Enfin elle se dissout dans l'acide sulfurique, en formant un liquide d'autant moins coloré qu'elle a été plus complétement purifiée ; l'eau la fait réapparaître.

On peut également, pour la formation du bleu ci-dessus, substituer au rouge d'aniline certains produits dérivés de l'aniline, comme l'indisine, par exemple.

« En suivant les indications de ce brevet, dit M. J.-A. Barral, on n'obtient pas de bleu-lumière (1) ; la réaction ne donne qu'un violet, et ensuite les traitements successifs à l'acide diminuent tellement la quantité de la matière utile qu'on arrive à n'avoir plus de produit entre les mains avant d'avoir pu enlever tout le rouge qui empêche le bleu d'être bleu-lumière. »

BLEUS D'ANILINE. — *Diverses réactions* (2). (FÉVRIER 1861).

1° *Réaction observée par M.* FRITZCHE (3).

D'après M. Fritzche, en ajoutant à une solution aqueuse d'un sel d'aniline un égal volume d'alcool et ensuite une solution de chlorate de potasse dans l'acide chlorhydrique, il se forme au bout de quelque temps, un précipité floconneux abondant, d'une belle couleur bleu indigo ; si les liqueurs sont concentrées, le tout se prend presque en masse. En filtrant et lavant avec l'alcool, la couleur bleue

(1) Bleu restant bleu à la lumière artificielle.
(2) Journ. fur. Pract. Chem. T. 28, p. 202.
(3) Moniteur scientifique. T. III. 100e liv. 15 fév. 1861, p. 74.

disparaît à mesure que l'acide est enlevé, et le précipité prend un teinte verte.

Cette substance bleue se contracte très-fortement en séchant; elle renferme, d'après M. Fritzche, 16 0/0 de chlore, et sa formule peut être représentée par la formule $C^{24}H^{10}Az^{2}ClO$.

Les eaux-mères du précipité bleu, traitées à chaud par le chlorate de potasse et l'acide chlorhydrique, donnent la chloranile ou quinine perchlorée $C^{12}Cl^{4}O^{4}$.

2° *Observation de M. Hofmann.* — D'après ce savant chimiste, le composé bleu ci-dessus s'obtient plus facilement en ajoutant de l'acide chloreux (obtenu par la réaction d'acide nitrique et d'acide tartrique sur le chlorate de potasse d'après le procédé Millon) à une solution aqueuse de chlorhydrate d'aniline; la liqueur se convertit immédiatement en une bouillie bleue. — Le corps bleu lavé est décomposé par la potasse et l'ammoniaque, ce qui permet de constater la présence du chlore.

3° *Réaction de M. Béchamp.* — Voir le procédé de ce chimiste, année 1860; brevet du 22 juin.

4° *Réactions observées par M.* E. Kopp. (1).

Nitrate d'aniline et chlorates alcalins. — Lorsqu'on mélange du nitrate d'aniline en solution aqueuse avec du chlorate de potasse en poudre, et qu'on ajoute ensuite un acide énergique, tel que l'acide nitrique, oxalique, tartrique, chlorhydrique, en même temps qu'un peu de sucre pour modérer la réaction, on n'aperçoit rien au premier instant.

Abandonnant le tout à une chaleur modérée, on remarque qu'au bout de 8 heures, il se produit un précipité abondant, d'une couleur très-foncée. Ce précipité *a*, filtré et lavé d'abord à l'eau pure et à la fin avec une eau légèrement ammoniacale, est bleu; — eaux-mères *b*.

Caractères du précipité a. — Desséché, ce bleu se laisse facilement réduire en poudre et possède une force colorante assez grande.

(1) *Moniteur scientifique.* T. III. 100e liv. 15 fév. 1861, p. 75.

Traité par l'alcool, il cède à ce véhicule une certaine quantité de matière colorante violette ; la partie insoluble dans l'alcool présente alors une teinte bleue foncée assez pure. Ce même bleu insoluble se dissout dans l'acide sulfurique froid ou légèrement chauffé avec une couleur bleue; en chauffant, la nuance devient plus rougeâtre; à l'ébullition, il y a décomposition.

Si on ajoute à la solution sulfurique froide de l'acide nitrique, elle devient orange, et l'addition de l'eau produit un précipité brun.

Caractères des eaux-mères b. — Les eaux-mères du précipité *a* sont colorées en pourpre un peu brunâtre.

Lorsqu'on les chauffe doucement, mais sans faire bouillir, la couleur pourpre devient plus foncée, et il se sépare une matière résineuse qui, recueillie sur un filtre, est insoluble dans l'eau et peut être lavée à l'eau chaude.

Desséchée, et traitée ensuite par l'alcool, cette matière résineuse se dissout en partie en donnant une solution d'un rouge cramoisi terne.

Les eaux-mères de la substance résineuse sont encore colorées en pourpre brunâtre sale.

A l'état neutre, le composé *a* est bleu, insoluble dans l'eau, dans l'alcool et dans les acides. En le mettant en contact avec un acide même étendu, le bleu se change immédiatement en vert; les alcalis et les carbonates alcalins ramènent la couleur verte au bleu et même au bleu violacé. — Un papier enduit de ce dérivé coloré de l'aniline peut servir comme papier à réactif, propre surtout à déceler les eaux calcaires; car, après l'avoir rendu vert par l'action d'un acide, on n'a qu'à le plonger dans une eau calcaire pour voir la nuance passer graduellement au bleu.

Ce phénomène, dit M. E. Kopp, explique la coloration tantôt verte, tantôt bleue des efflorescences de solutions salines d'aniline. La nuance dépend naturellement du degré d'acidité ou de la neutralité de ces solutions.

Ces mêmes phénomènes de coloration s'observent sur la toile:

On prend, par exemple, l'un des deux mélanges suivants :

I.		II.	
Aniline.	10 p.	Aniline.	10 p.
Acide nitrique du commerce, étendues de 6 à 8 fois leur poids d'eau. .	15 p.	Acide nitrique du commerce.	12 p.
Epaissir à la gomme ou à la dextrine. Puis ajouter :		Eau.	50 p.
Sucre.	4 p.	Sucre.	4 p.
Chlorate de potasse ou de soude en poudre.	4 à 8 p.	Chlorate de potasse ou de soude. . .	2 à 4 p.
		Gomme. — Quantité suffisante pour épaissir.	

On abandonne à elle-même la couleur préparée par l'une ou l'autre formule, jusqu'à ce qu'elle commence à prendre une couleur bleuâtre ou verdâtre, qui indique le commencement de la réaction. Elle est encore tout à fait transparente. On imprime alors sur une toile de coton.

La toile, exposée à l'air, se colore de plus en plus et, au bout de 24 à 36 heures, elle présente des dessins verts d'une teinte très-foncée et souvent assez belle.

On sèche à une douce température pour fixer la couleur.

En variant les proportions des matières et la quantité d'eau, on peut obtenir la couleur verte plus ou moins foncée, et des nuances plus ou moins pures.

La toile étant lavée dans une eau légèrement acidulée, les dessins restent verts.

Mais si on lave le tissu dans une eau calcaire, ou une eau légèrement alcaline, la couleur verte passe au bleu plus ou moins violacé, que les acides ramènent au vert, couleur qui disparaît de nouveau en lavant le tissu avec une eau calcaire ou alcaline pour faire place à la couleur bleue primitive.

Chlorhydrate d'aniline et chlorates alcalins. — L'inter-

vention de l'acide nitrique pour l'obtention de cette matière colorante bleue n'est pas indispensable.

On peut également l'obtenir dans les mêmes circonstances en remplaçant le nitrate d'aniline par le chlorhydrate de cette base.

Suivant les proportions, il se forme toujours en même temps que le bleu, une quantité plus ou moins grande de violet. On peut prendre, d'après M. Kopp, les proportions suivantes :

Aniline.	10	parties.
Acide chlorhydrique du commerce. .	50	—
Eau.	40 à 50	—
Sucre.	4	—
Chlorate de potasse ou de soude. . .	1 1/2 à 3	—

Si l'on veut obtenir des nuances assez pures, il est important de laisser la réaction s'accomplir à une température peu élevée. Elle exige quelquefois plusieurs jours pour se terminer.

Si l'on chauffe, les réactions deviennent tumultueuses ; il se forme des matières résineuses brunes et les liqueurs prennent des teintes brunes plus ou moins violacées, cramoisies ou rougeâtres.

Il est à remarquer, dit M. E. Kopp, que la teinte verte se forme beaucoup plus facilement sur toile qu'au sein des liquides, ou même dans des liqueurs acides, on peut obtenir des dépôts de couleur bleue. Il ne serait pas étonnant que dans la formation de la matière verte, il y eût absorption d'oxygène.

Nitrate d'aniline et perchlorure de fer. — Nous ferons tout d'abord observer que le 21 juin 1861, M. Béchamp a fait breveter (par une addition à son brevet du 20 juin 1860) l'emploi du perchlorure de fer sur l'aniline pour obtenir un bleu. Ceci dit, faisons connaître les observations suivantes dues à M. E. Kopp.

« Le perchlorure de fer, en réagissant sur le nitrate d'aniline, donne naissance à un composé bleu violacé tout à fait semblable aux précédents. On mélange une

solution de perchlorure de fer parfaitement neutre avec une solution d'un équivalent de nitrate d'aniline neutre; on n'observe pas d'abord de réaction, la liqueur reste parfaitement claire et jaune. Peu à peu, elle devient pourpre et finit par déposer un précipité pulvérulent d'un bleu violacé. Les eaux-mères restent colorées et pourpres.

Une toile imprégnée du mélange primitif et exposée à l'air se colore en vert assez foncé et persistant.

En lavant la toile, après 48 heures, dans une eau calcaire, elle prend une teinte bleue violacée terne ; le même effet se produit, si après dessiccation de la toile, on vaporise et qu'on passe en eau calcaire après le vaporisage. On purifie la nuance en laissant séjourner la toile dans une eau légèrement acidulée par de l'acide chlorhydrique et lavant ensuite à grande eau. — La teinte bleue obtenue n'est plus altérée par les alcalis, mais les acides la font virer au verdâtre.

Le perchlorure de fer neutre peut être remplacé par le sesquichlorure de fer ordinaire.

La solution de ce dernier étant ordinairement acide, on y ajoute de l'aniline jusqu'à précipitation d'une petite quantité d'hydrate de sesquioxyde de fer, qu'on redissout ensuite par quelques gouttes d'acide nitrique.

On obtient, dit M. Kopp, une liqueur verdâtre qui, appliquée sur toile, produit des taches verdâtres devenant de plus en plus foncées, à mesure qu'elles se dessèchent au contact de l'air.

En lavant à l'eau calcaire, la nuance verte fait également place à une nuance bleue violacée.

Nitrate d'aniline neutre et chromate de potasse neutre. — « En ajoutant à du chromate de potasse neutre du nitrate d'aniline pur et neutre, il n'y a aucune réaction : la liqueur reste jaune, et déposée sur une toile, elle ne donne, en se desséchant, que des taches jaunes. Mais, dès qu'on ajoute de l'acide nitrique pur, de manière à rendre la liqueur acide, il y a réaction, et il se dépose un précipité bleu. La liqueur reste colorée en violet pâle.

Ce précipité bleu contient beaucoup de violet d'aniline ou d'indisine que l'alcool en extrait. (E. Kopp).

Prussiate rouge de potasse sec et nitrate d'aniline desséché. — « Si l'on broie ensemble équivalents égaux de prussiate rouge de potasse sec et de nitrate d'aniline desséché, il n'y a aucune réaction ; le mélange se conserve presque indéfiniment.

« En ajoutant de l'eau, la liqueur devient verte sans qu'il y ait immédiatement un précipité. En abandonnant le tout à 50 à 60° C. environ, il y a peu à peu formation d'un précipité d'une assez belle nuance bleue violacée. Le précipité, recueilli sur un filtre et séché, se dissout dans l'alcool avec une couleur rouge-violette assez riche.

« Les eaux-mères du précipité sont rougeâtres; en les faisant bouillir, il se forme un nouveau précipité, mais d'une nuance beaucoup moins bleue; il y a en même temps dégagement de vapeurs d'acide prussique. Les dernières liqueurs restent colorées en rouge jaunâtre pâle.

« Si au lieu d'opérer ainsi, on épaissit à la gomme la solution de prussiate rouge mélangé au nitrate d'aniline, ou si l'on incorpore le mélange de ces sels secs à de l'empois d'amidon encore tiède, on obtient une couleur de nuance verte, qui s'imprime facilement sur calicot.

« Le dessin, exposé à une atmosphère un peu humide et tiède, devient d'un vert clair assez vif; si l'on fait varier les proportions de prussiate rouge et de nitrate d'aniline, la nuance peut être plus ou moins foncée et le vert plus ou moins bleuâtre ou même violacé.

« En vaporisant ou même en lavant, la nuance verte disparaît peu à peu pour se transformer en violet plus ou moins bleuâtre ou rougeâtre. Sous l'influence des acides, la nuance devient cette fois-ci plus bleue; par les alcalis elle pâlit légèrement.

« Il ne serait pas impossible, dit M. E. Kopp, que cette réaction, qui se distingue des précédentes en ce que, dans ces circonstances, on n'opère pas avec des liqueurs

acides, mais avec des composés parfaitement neutres, pût donner naissance à d'utiles applications. » — Nous verrons que c'est en effet ce qui a eu lieu.

BLEU D'ANILINE OBTENU AVEC L'EAU OXYGÉNÉE.

Procédé de M. Ch. Lauth (1).

En prenant 1 partie d'aniline, 10 parties d'acide chlorhydrique du commerce, étendu de 100 parties d'eau, et en ajoutant graduellement 2 parties de bioxyde de baryum, ce dernier se dissout sans qu'il y ait en apparence la moindre réaction. Peu à peu la liqueur se colore, et au bout de 3 à 4 heures, il s'y forme un précipité si abondant de bleu d'aniline, que la liqueur présente l'aspect d'une bouillie épaisse. On filtre et on lave à l'eau bouillante. Les eaux-mères renferment une petite quantité de violet d'aniline. Le bleu d'aniline ainsi obtenu possède les mêmes propriétés que celui obtenu dans les réactions avec le chlorate de potasse. (Voir ces réactions.)

---

8 juin 1861. — *Bleu d'inaline* de M. Ménier. (Voir aux couleurs violettes, chapitre IV. Tome II, p. 47).

PRÉPARATION DE VIOLET ET DE BLEU D'ANILINE.

Procédé de M. E. Kopp.

(Brevet d'invention du 13 juin 1861. — N° 49,999).

On prépare le violet et le bleu d'aniline de deux manières différentes, suivant qu'on veut obtenir des couleurs solubles ou non dans l'eau.

Pour préparer le violet et le bleu d'aniline solubles dans l'eau, on se sert du rouge d'aniline ordinaire obtenu par l'action de l'acide azotique ou d'un azotate sur l'aniline. On met ce rouge, soit seul, soit mélangé à de l'acide gallique, en dissolution dans de l'esprit de bois, contenant, dans les proportions de 5 pour 100 environ, un acide

(1) Moniteur scientifique. T. III. 100e liv. 15 février 1861, p. 79.

énergique, de l'acide chlorhydrique, azotique ou autres.

On triture ce mélange et on obtient ainsi une couleur violette, qui se change en bleu, suivant les proportions des substances employées.

Ces couleurs sont solubles dans l'eau.

On peut remplacer l'esprit de bois par des alcools, des acétones, etc., ou autres corps analogues.

Pour obtenir le violet et le bleu d'aniline insolubles, on traite et on précipite préalablement le rouge d'aniline par l'acide tannique, et le reste de l'opération se fait de la même manière que précédemment.

BLEU DE MULHOUSE.

Procédé de MM. Gustave SCHÆFFER *et* Charles GROS-RENAUD (1), *chimistes à Mulhouse.*

MM. Gros-Renaud et Schæffer ayant été chargés par la Société industrielle de Mulhouse, de faire un rapport sur un mémoire traitant de l'emploi pour la toile peinte d'une solution aqueuse de gomme-laque incolore dans des cristaux de carbonate de soude ou de borax, eurent l'idée d'essayer ces mêmes solutions pour la fixation de l'azaléine.

Ils remarquèrent qu'en faisant bouillir l'azaléine avec cette solution alcaline de gomme-laque, la couleur rouge, suivant les circonstances de préparation, se transformait soit en une couleur violette, soit en une couleur bleue.

Le comité de chimie de la Société industrielle auquel cette curieuse transformation fut communiquée, proposa d'appeler ce bleu, *bleu de Mulhouse.*

D'après une communication faite par les auteurs à M. E. Kopp, voici la recette de ces chimistes pour faire le bleu en question.

(1) Le *Moniteur scientifique.* T. III. 107e liv. 1er juin 1861, p. 293.
Bulletin de la Société industrielle de Mulhouse. 1er octobre 1861.
Le Technologiste. Octobre 1861.

On prend :

Eau..	1 litre.
Gomme-laque blanche en poudre. . .	50 gram.
Cristaux de carbonate de soude. . . .	18

On dissout le tout au bouillon, puis on ajoute 50 gram. d'une solution d'azaléine (faite avec 125 grammes azaléine, 1/2 litre eau, 1/2 litre alcool). Après une heure d'ébullition pendant laquelle on remplace l'eau au fur et à mesure qu'elle s'évapore, on obtient une couleur bleue dont la couleur rappelle celle du sulfate de cuivre ammoniacal.

Le bleu de Mulhouse résiste assez bien aux différents réactifs et a pu être employé industriellement.

---

21 juin 1861. — Certificat d'addition au brevet principal de M. Béchamp, du 22 juin 1860. — Bleu d'aniline.

BLEU DE PARIS.

Procédé de MM. Persoz, De Luynes *et* Salvetat (1).

Ces chimistes préparent le bleu auquel ils ont donné le nom de *bleu de Paris*, en chauffant pendant 30 heures dans un tube scellé, à la température de 180°:

Bichlorure d'étain anhydre..	9 gram.
Aniline..	16

On n'obtient ni du rouge, ni du violet, mais un bleu très-vif et très-pur qui n'exige qu'un traitement par l'eau pour teindre les fibres animales en nuances dont l'éclat ne laisse rien à désirer.

Ce bleu, qui résiste aux acides, fonce par les alcalis faibles, et passe au groseille violacé par les alcalis concentrés.

Il conserve sa nuance et sa pureté à la lumière artificielle.

(1) Comptes-rendus de l'Institut. 1861, n° 14, p. 100.
Répertoire de Chimie appliquée. T. III, p. 131 et 170.
Le Technologiste. Juin 1861. Juillet 1861.

Lorsqu'on brise les tubes dans lesquels la réaction s'est effectuée, on en retire une masse noirâtre et visqueuse qui, épuisée par l'eau bouillante, la colore en bleu foncé. — La solution filtrée, additionnée de sel marin, laisse précipiter la matière bleue qu'on reçoit sur un filtre, tandis que la liqueur qui passe possède une teinte verte plus ou moins prononcée.

On reprend le précipité bleu qu'on dissout dans l'eau, et on précipite de nouveau par le chlorure de sodium. On recommence plusieurs fois cette opération pour séparer complétement la matière verte ; enfin on précipite une dernière fois par quelques gouttes d'acide chlorhydrique ; la matière bleue se sépare en flocons qui sont recueillis sur un filtre et lavés d'abord avec de l'eau acidulée par l'acide chlorhydrique, ensuite avec de l'eau pure. Le lavage est terminé, lorsque l'eau qui passe commence à se colorer en bleu.

Pour obtenir la substance cristallisée, on la dissout à chaud dans l'alcool qui, par le refroidissement, la laisse déposer sous forme d'aiguilles de la plus grande netteté.

Ainsi préparée, la matière se présente sous la forme d'aiguilles bleues brillantes, rappelant par leur aspect le sulfate de cuivre ammoniacal.

Caractères. — Soumise à l'action de la chaleur, elle fond et se décompose en donnant des vapeurs violettes qui paraissent dues à un commencement de sublimation. Elle est soluble dans l'eau, l'alcool, l'esprit de bois et l'acide acétique; insoluble dans l'éther et le sulfure de carbone.

L'acide sulfurique la dissout en prenant une teinte ambrée ; l'eau produit dans la liqueur une coloration d'un bleu magnifique. L'acide sulfurique mélangé avec l'alcool la dissout en la colorant en bleu ; la couleur persiste même à l'ébullition.

L'acide azotique l'altère en la faisant passer au brun grenat par toutes les nuances intermédiaires.

L'acide chromique la précipite de sa dissolution aqueuse sans l'altérer.

L'acide sulfureux est sans action sur celle-ci à chaud ou à froid.

Le chlore la détruit.

Elle est précipitée de sa dissolution aqueuse par les acides, les alcalis et les sels, qui paraissent agir à la manière des dissolutions salines sur les matières colorantes et les savons. C'est ainsi qu'agissent l'ammoniaque, la soude, le bichromate de potasse, le chlorure de chaux, le phosphate de soude, etc. Cette matière bleue n'est pas réduite en présence d'un agent réducteur et d'une base alcaline comme l'indigo.

BLEU D'ANILINE.

Procédé de M. A. BÉCHAMP (1).

En même temps que les violets qui se forment sous l'influence du chlore, du brome, de l'iode (2), il se produit une substance bleue et une base nouvelle fort intéressante en ce qu'elle est violette à l'état isolé, presque insoluble dans l'eau et donnant des sels dont les dissolutions sont d'un bleu d'une pureté admirable. Ces dissolutions bleues passent au rouge par les alcalis, et si les liqueurs ne sont pas excessivement étendues, la base se précipite de nouveau. Les sels bleus de cette base sont susceptibles de teindre en bleu. Cette combinaison est donc l'opposé du tournesol : elle bleuit par les acides, et les alcalis ramènent la couleur au rouge. On conçoit les applications chimiques dont un pareil composé peut devenir l'objet.

M. Béchamp, dans sa communication, fait observer, à cette occasion, que l'aniline pure se colore toujours en violet et jamais en bleu par le chlorure de chaux.

La coloration bleue ne s'aperçoit que quand l'aniline

(1) Comptes-rendus de l'Institut. 1861. T. LII, nº 11, p. 538. — Sur les matières colorantes engendrées par l'aniline et ses homologues.

(2) M. Béchamp entend sans aucun doute l'action de l'eau chlorée ou des solutions alcooliques de brome et d'iode. — Son brevet du 22 juin 1860 dit clairement que l'action du chlore gazeux colore l'aniline en brun, puis en bleu.

contient de l'acide phénique. En effet, lorsqu'on verse 1 équivalent d'acide phénique et 1 équivalent d'aniline dans une grande quantité d'eau et qu'on y ajoute avec soin du chlorure de chaux liquide, on voit bientôt se produire une superbe coloration bleue indigo pure. Si ensuite on y verse du carbonate d'ammoniaque, du carbonate de chaux se précipite et il reste en dissolution un sel ammoniacal également bleu. Toutefois, l'acide de ce sel est rouge, car si l'on ajoute de l'acide chlorhydrique, la liqueur passe au rouge et redevient bleue par les alcalis, absolument comme le tournesol.

L'acide rouge de ces sels peut servir à la teinture. Ni l'aniline, ni l'acide phénique purs ne se comportent de cette façon.

Dans l'expérience citée, on peut remplacer l'aniline par la toluidine.

« Dans la réaction de M. Berthelot (réaction de l'hypochlorite de chaux sur l'acide phénique additionné d'ammoniaque, qui donne naissance à une matière colorante bleue), il arrive aussi quelquefois que l'addition d'un acide fait virer la couleur au rouge. »

ROUGE D'ANILINE ET ALDÉHYDE (1).

BLEU D'ANILINE, ou *Oxyphénylamide* de M. Willm.

1° *Procédé de M.* CH. LAUTH (2).

M. Lauth a observé que l'aldéhyde $C^4 H^4 O^2$ exerçait une action particulière sur le rouge d'aniline ou *trianiline mononitrée* (3). — En effet, si l'on prépare une solution de ce rouge dans l'acide sulfurique et qu'on y ajoute une

(1) L'action réductrice de l'aldéhyde sur les rouges d'aniline a été signalée pour la première fois par M. Ch. Lauth, dans le bulletin de la Société chimique de Paris, séance du 28 juin 1861.

Les premiers essais de M. Lauth sur cette action de l'aldéhyde datent du mois de décembre 1860.

(2) Le *Moniteur scientifique*. T. III. 109e liv. 1er juillet 1861, p. 338.

(3) Le rouge dont il est question dans cette notice et dans la suivante est celui obtenu par l'action de l'acide nitrique sur l'aniline.

petite quantité d'aldéhyde, puis qu'après une heure de contact on neutralise la liqueur par la soude pure, on obtient un violet extrêmement bleu. En prolongeant le contact des substances, le rouge disparaît pour faire place à un bleu d'une grande pureté.

Si l'action est moins prolongée, le précipité est violet.

Le bleu d'aniline ainsi obtenu est complétement soluble dans l'eau, l'alcool, l'acide acétique, la glycérine, etc., qu'il colore en bleu légèrement violacé; il se dépose de ces solutions sous forme de paillettes bronzées d'un grand éclat, se dissout en jaune dans les acides et en est précipité par les alcalis; se dissout en jaune dans les alcalis caustiques et carbonatés sans en être altéré et en est précipité par les acides. — Il est totalement insoluble dans les solutions aqueuses chargées de sels, et une petite quantité de tannin le précipite de ses solutions aqueuses et même alcooliques. Il est détruit à une température de 200°. Ce bleu est éminemment propre à la teinture et à l'impression, et donne sur soie, laine et coton, des nuances d'une grande richesse qui varient du mauve au bleu. — Associé au rouge d'aniline, il fournit des violets incomparablement plus beaux que ceux d'aniline ordinaire.

Cette propriété de l'aldéhyde est partagée par d'autres hydrures, tels que les hydrures de valéryle, de benzoïle, et par beaucoup d'essences naturelles.

2° *Procédé de M.* Lauth (1), — décrit par M. Edmond Willm, à la Société industrielle de Mulhouse, dans la séance du 30 octobre 1861.

« Voici en peu de mots, dit M. E. Willm, la manière dont M. Lauth opère pour obtenir ce bleu :

« On dissout 20 grammes de rouge pur et cristallisé dans 280 centim. cubes d'acide chlorhydrique du commerce, on étend cette solution de son volume d'eau et on y ajoute 100 centim. cubes d'aldéhyde brute (2).

(1) *Bulletin de la Société industrielle de Mulhouse.* Novembre 1861.

(2) Produit de la première distillation d'un mélange d'acide sulfurique, de bichromate de potasse et d'alcool.

« Le mélange doit rester 24 heures en contact, après quoi on le neutralise par de la soude qu'on ajoute en léger excès; de cette manière on précipite tout le bleu qui s'est formé; on le jette sur un filtre et on le lave jusqu'à parfaite neutralité. Pour le purifier, on le dissout dans de l'esprit de bois pur, et on évapore à sec; le résidu est mélangé avec une matière résineuse jaune dont on le débarrasse par des lavages au sulfure de carbone. Quand ce dissolvant n'enlève plus rien, on dessèche le résidu et on le dissout dans de l'esprit de bois étendu de son volume d'eau, on filtre, on évapore à sec et on reprend une dernière fois par de l'esprit de bois absolu qui abandonne enfin, après évaporation, le produit bleu à l'état de pureté et propre à l'analyse.

« Chauffé sur la lame de platine, ce corps commence par fondre, puis brûle avec une flamme très-éclairante, en laissant un charbon très-poreux, difficile à brûler, mais ne laissant finalement pas de cendres appréciables. Une difficulté se présentait pour l'analyse de ce corps, c'est la facilité avec laquelle il se décompose par la chaleur, de sorte que j'ai cherché à ne pas atteindre même 100° pour le dessécher.

ANILINE ET ACIDE IODIQUE SIRUPEUX.

BLEU D'ANILINE.

Autres réactions signalées par M. Ch. Lauth (1).

Si l'on verse goutte à goutte de l'aniline sur de l'acide iodique sirupeux, il se développe une magnifique couleur bleue d'une grande richesse : la masse s'échauffe peu à peu, et à un moment donné, il y a réaction extrêmement énergique, dégagement de vapeurs d'iode et d'aniline; il ne reste pour résidu qu'un charbon poreux, tout à fait analogue à celui qu'on obtient en chauffant trop longtemps du nitrate d'aniline.

(Voir année 1861, — aux rouges d'aniline, — un pro-

(1) Le *Moniteur scientifique*. T. III. 109e livr. 1er juillet 1861.

cédé semblable de M. Ch. Lauth, pour produire le rouge d'aniline).

Le chlorure de chaux donne aussi, avec l'aniline, une liqueur bleue devenant verte au contact des acides, qui teint en vert, mais qui revient au bleu, par un simple lavage à l'eau de l'étoffe teinte.

Le nitrate d'argent et l'acide nitrique fournissent aussi, avec l'aniline, des réactions bleues à peu près semblables.

BLEU DE MÉTHYLANILINE.

Procédé de Ch. Lauth (1). — Juillet 1861.

M. Ch. Lauth, en étudiant la méthylaniline, a trouvé que le bichromate de potasse, mis en présence du chlorhydrate de méthylaniline, donne naissance à un précipité bleu foncé qui, après avoir été bien lavé, dissous dans l'eau bouillante, précipité par le sel marin et redissous dans l'alcool faible, fournit un bleu violeté très-riche qui teint parfaitement la soie, la laine et le coton albuminé, en nuances très-belles, mais sans solidité.

MODIFICATION BLEUE DE L'AZALÉINE.

Procédé de M. Bécourt (2), *chimiste à Flers (Nord)*.— (*Décembre* 1861).

« Le produit employé a été l'azaléine en pâte grise de M. Gerber-Keller. — 100 gr. de cette azaléine ont été mis en contact à froid avec 1/2 litre d'eau et 1/2 litre alcool 3/6 du commerce, et maintenus dans une atmosphère chargée d'hydrogène sulfuré. Au bout de 8 jours, la plus grande partie de l'azaléine était dissoute, et la dissolution avait une teinte bleue, rappelant exactement la nuance du sulfate de cuivre ammoniacal. La liqueur filtrée était parfaitement limpide. — M. Bécourt pensait avoir obtenu une modification de l'azaléine, susceptible

(1) *Moniteur scientifique*. T. III. 109e liv. Juillet 1861, p. 336.

(2) Communiqué en décembre 1861 à la *Société industrielle de Mulhouse*, par M. Bécourt, membre de la dite Société. *Moniteur scientifique*. T. IV. 121e livraison. 1er janvier 1862.

de teindre en bleu la soie et la laine. L'expérience n'a pas confirmé cette prévision, car les tissus plongés à froid ou à chaud dans la dissolution, se teignent en rouge comme par l'azaléine ordinaire, et le bain de teinture vire lui-même au rouge aussitôt que le tissu y est plongé, et il est certain que cette réaction ne nuit en rien à la vivacité et à la beauté de la couleur, pas plus qu'à son pouvoir colorant. — L'action prolongée d'une température à 100° ne modifie pas la nuance. — Soumise aux réactifs les plus usuels, la liqueur bleue subit les modifications suivantes :

L'acide acétique la colore en rouge cramoisi. Les acides sulfurique, azotique et phosphorique, donnent une nuance d'un rouge orangé.

La soude caustique précipite la matière en bleu clair. Si l'on ajoute la soude à la dissolution traitée par un acide, le précipité qui se forme est d'abord violet, et passe successivement au brun. L'ammoniaque ne donne lieu à aucune réaction.— A froid, le bichromate de potasse vire la couleur au rouge orangé. — Par la chaleur, la dissolution se trouble, devient rouge foncé, puis violet rougeâtre.

Le peroxyde de manganèse et l'oxyde puce de plomb décolorent entièrement la solution bleue. — Le nitrate de mercure détermine une réaction très-énergique ; la couleur rougit et passe ensuite au violet. Evaporé à sec, le produit est insoluble dans l'alcool. — Le sulfate de mercure agit comme le nitrate, mais moins énergiquement.

M. Bécourt a recherché si l'on pouvait déceler dans la liqueur la présence de l'hydrogène sulfuré, mais les résultats obtenus ont été tout-à-fait négatifs.

1862.

CHAUFFAGE DU CHLORHYDRATE D'ANILINE EN VASE CLOS.

Procédé de M. DELVAUX.

(Brevet d'invention du 28 janvier 1862. — N° 52,791).

Lorsqu'on chauffe dans un tube fermé aux deux extrémités du chlorhydrate d'aniline, et qu'on porte la tem-

pérature jusqu'à 200 ou 250 degrés centigrades, le chlorhydrate d'aniline se transforme en une matière colorante bleue soluble dans l'eau et dans l'alcool. Cette transformation, qui s'obtient facilement lorsqu'on opère en vase clos, peut aussi avoir lieu lorsqu'on chauffe le chlorhydrate d'aniline dans des vases ouverts à une plus basse température, seulement la réaction est beaucoup plus lente et se fait d'une manière moins certaine. Enfin, lorsqu'on dépasse la température de 200 à 250 degrés, la matière colorante bleue se transforme elle-même et devient verte.

Pour préparer industriellement cette nouvelle matière colorante bleue, on chauffe le chlorhydrate d'aniline à la température voulue dans des marmites de Papin. Le chlorhydrate d'aniline peut être employé seul ou mélangé à de l'aniline.

On peut prendre, par exemple, 129 parties de chlorhydrate d'aniline et 93 parties d'aniline, ou bien encore, on peut employer ces deux matières en quantité proportionnelle à leur équivalent chimique.

BLEU PROPRE A LA TEINTURE ET A L'IMPRESSION.

Procédé de M. Collin.

(Brevet d'invention du 16 mai 1862. — N° 54,191).

L'invention consiste dans la production d'un bleu qu'on obtient de la manière suivante :

On prend parties égales de rouge d'aniline et de toluidine cristallisée, on les chauffe pendant 5 ou 6 heures à une température qui ne dépasse pas 180 degrés, et qui ne s'abaisse pas au-dessous de 150 degrés. Après ce temps, on obtient une pâte d'un bleu foncé magnifique, légèrement violacé.

La pâte brute contient, outre la matière colorante bleue, des traces de rouge non transformées, et un excès de toluidine. Pour purifier, on porte à l'ébullition avec de l'acide sulfurique ou muriatique étendu, qui forment des sels très-solubles avec la toluidine et le rouge d'aniline, sans attaquer le bleu.

Un mélange de 1 partie d'acide muriatique du commerce avec 8 à 10 parties d'eau est préférable pour cette purification.

On renouvelle l'ébullition avec l'acide étendu jusqu'à ce que les eaux de lavage ne contiennent plus de rouge.

Le résidu insoluble est le bleu pur, qui est propre à la teinture et à l'impression.

BLEU dit BLEU DE ROSANILINE.

Procédé de MM. Monnet *et* Dury, *de Lyon* (1).

(Brevet d'invention du 20 mai 1862. — N° 54,078).

On obtient la rosaniline blanche ou grise en traitant un sel de cette base, connu dans le commerce sous le nom de *rouge d'aniline*, par de la soude caustique, et en portant le tout à l'ébullition.

Pour faire le bleu de rosaniline revendiqué dans le présent brevet, on forme d'abord un acétate d'aniline ; on prend 4 parties de cet acétate, qu'on mélange avec une partie de rosaniline, on chauffe entre 160 et 170° pendant 3 heures et on obtient une matière bleue ou violette, si on arrête l'opération avec l'ébullition.

Cette matière est traitée par l'acide sulfurique étendu d'eau ; il se forme un précipité qui se dissout dans l'acide sulfurique concentré, et qui est régénéré par une addition d'eau. On lave, on filtre, et on obtient ainsi un sulfate à base particulière insoluble dans l'eau : c'est le *bleu de rosaniline*.

Ce précipité lavé et desséché, puis dissous dans l'alcool, donne une solution teignant la soie et la laine en un beau bleu persistant à la lumière.

Les proportions à employer pour obtenir ce bleu peuvent être :

Aniline.	180 parties.
Acide acétique.	60
Rosaniline.	60

(1) MM. Monnet et Dury ont concédé leur invention à M. Louis Raffard, à Lyon.

PREMIÈRE ADDITION *à ce brevet,— du 7 août* 1862.

Cette addition a pour objet la transformation du sulfate de rosaniline en matière colorante bleue.

Pour atteindre ce but, MM. Monnet et Dury soumettent le sulfate de rosaniline à une ébullition prolongée, en présence d'une dissolution de potasse, de soude ou d'ammoniaque. Ce sulfate se décompose ; il se forme un sulfate de potasse ou de soude, ou d'ammoniaque, suivant la base employée, et la base du sel reste libre, sous la forme d'une poudre bleue.

Cette poudre, lavée, filtrée et séchée, possède des propriétés basiques. On la chauffe alors en présence d'un acide donnant un sel soluble, tel que l'acide acétique, tartrique, azotique qui donneront des acétates, tartrates ou azotates solubles.

DEUXIÈME ADDITION *au même brevet,— du* 21 *octobre* 1862.

Cette addition a pour objet de faire connaître le moyen trouvé par MM. Monnet et Dury, de rendre soluble dans l'eau, le bleu de rosaniline, jusque là insoluble.

Le brevet principal de MM. Monnet et Dury dit qu'on traite le produit bleu obtenu par l'acétate d'aniline et la rosaniline par de l'acide sulfurique étendu, ce qui donne un précipité soluble dans l'acide sulfurique concentré et reprécipitable par une addition d'eau. Avant d'ajouter l'eau pour former ce dernier précipité, si on chauffe le mélange pendant trente à quarante minutes à 120 ou 140 degrés, et si on laisse refroidir, on obtient, en ajoutant de l'eau, un précipité bleu soluble.

Les proportions de matières employées sont :

Sel de rosaniline.	1 partie.
Acide sulfurique, à 66 degrés. . . .	6
Eau.	4

BLEU DE ROSANILINE.

Procédé de M. NICHOLSON (1).

(Patente anglaise du 24 juin 1862. — N° 1,857).

M. Nicholson obtient son bleu en chauffant un mélange de 20 livres de rosaniline, 60 livres d'aniline et 4 pintes d'acide acétique cristallisable, pendant une heure et quart, à une température de 150 à 188°. Quand la matière est devenue bleue, il ajoute 4 pintes d'acide acétique cristallisable, et 20 pintes d'alcool méthylé.

L'acide acétique et la rosaniline sont employés dans les proportions exactes pour former de l'acétate de rosaniline.

M. Nicholson purifie le bleu ci-dessus en le dissolvant, après dessiccation, dans l'acide sulfurique concentré. Après une digestion d'une 1/2 heure à 150°, il ajoute beaucoup d'eau.

Le bleu se précipite, mais il est modifié, car il est devenu soluble dans l'eau pure. On emploie 8 à 10 parties d'acide sulfurique à 66° Baumé pour 1 partie de bleu. — Il est bon de n'opérer que sur de petites quantités à la fois pour éviter une trop forte élévation de température au moment du mélange. Cette transformation s'explique, en admettant la production d'un composé sulfo-conjugué, comparable à l'acide sulfindigotique.

Pour utiliser les eaux de lavage acides, provenant du traitement de la masse brute par l'acide chlorhydrique, eaux qui renferment du chlorhydrate d'aniline et de rosaniline, on peut les neutraliser par la chaux. Il se précipite du rouge, on décante, on sursature par la chaux et on distille ; l'aniline se dégage avec les vapeurs d'eau.

Par la lecture du procédé suivant, du même chimiste, on verra des différences sensibles dans le mode d'opérer, quoique la patente anglaise et le brevet français aient pour but de faire connaître les mêmes principes.

(1) *Moniteur scientifique*. T. 7, p. 5.

BLEU SOLUBLE DANS L'EAU.

Procédé de M. NICHOLSON.

(Patente anglaise du 24 juin 1862. — N° 1,857. — Brevet d'invention du 10 juillet 1862. — N° 54,827).

« Pour obtenir ce bleu, on prend de l'azuline, du bleu de Lyon, ou un autre bleu préparé au moyen des huiles de goudron, et on les traite par de l'eau et de l'acide sulfurique, dans les proportions de 125 grammes d'acide sulfurique pour 4 litres 1/2 d'eau. La matière soluble se dissout, et il en reste un résidu insoluble qu'on sèche, qu'on pulvérise et qu'on traite par l'acide sulfurique concentré, dans les proportions de 1 partie du résidu pour 4 parties d'acide ; on chauffe jusqu'à 150 degrés, et le bleu soluble se forme; il est complétement formé, lorsqu'en prenant un peu de cette matière, elle se dissout complétement dans l'eau.

« Si on élève trop la température, la matière se décompose, et il se dégage de l'acide sulfureux.

« Lorsque le bleu a été ainsi traité, on l'étend d'eau, et la teinture peut ainsi servir à l'impression.

« Si la liqueur acide est nuisible, on traite cette liqueur par une base (de la chaux, par exemple), qui s'empare de l'acide en excès; s'il se trouve ensuite un excès de chaux, la couleur disparaît, mais on la fait renaître en versant dans la liqueur un acide végétal. »

BLEU D'ANILINE *par l'acide benzoïque.*

Procédé de M. J.-A. WANKLYN (1).

(Breveté en Angleterre, en novembre ou décembre 1862).

Ce procédé, exploité à Heidelberg en 1862-63 par l'inventeur, consiste à chauffer de l'arséniate d'aniline (sel

(1) Une fabrique a été montée à Londres par M. Hugo Levinstein, cessionnaire d'une licence du brevet Wanklyn, pour fabriquer le bleu d'aniline par ce procédé ; en 1865, elle était encore en marche.

de rosaniline généralement connu en Allemagne à cette époque) avec de l'aniline.

Lorsque le mélange est chaud, on introduit de l'acide benzoïque et on continue de chauffer (à 170° C. environ) jusqu'à ce qu'il se forme une masse bronzée, demi-fluide à l'état chaud et solide après le refroidissement.

Après l'addition de l'acide benzoïque, l'opération arrive vite à sa fin, généralement en une heure.

Les proportions employées par M. Wanklyn sont :

1 partie d'arséniate de rosaniline.
1 p. 1/2 — d'aniline.
1/4 — du poids de l'arséniate en acide benzoïque.

Le produit brut est purifié par l'éther qui enlève l'aniline inaltérée et les matières goudronneuses.

M. Wanklyn emploie aussi le mode suivant de purification de son bleu :

Il traite le produit brut fondu par de l'alcool, et ensuite par de l'acide chlorhydrique ; la matière colorante ainsi précipitée est lavée, filtrée et séchée.

Ou bien encore, il lave la masse brute broyée avec de l'acide acétique et emploie l'éther quand elle contient beaucoup de goudron.

En remplaçant l'arséniate par l'acétate de rosaniline, on obtient un bon bleu.

Il en est de même par un mélange d'arséniate de rosaniline, d'aniline et d'acétate de soude.

La présence de l'acide acétique ou de l'acide benzoïque, tous deux libres ou combinés, est indispensable à la production du bleu pur.

L'acétate de soude ou de potasse réussit très-bien, au lieu et place de l'acide benzoïque. Dans ce cas, on emploie un sel de rosaniline dont l'acide n'est pas l'acide acétique.

Ce dernier moyen est employé avec succès en Angleterre par M. Hugo Levinstein.

1863.

FABRICATION D'UNE MATIÈRE COLORANTE BLEUE DITE BLEU DE ROSANILINE.

Procédé de M. W.-A. Gilbée (1).

On va voir que ce procédé, qui correspond à une patente prise en Angleterre, est presque semblable à celui de MM. Monnet et Dury ; la ressemblance est assez grande pour que nous croyions que ce sont MM. Monnet et Dury qui ont pris une patente, par l'intermédiaire de M. Gilbée, sans doute agent de brevet à Londres. On constate néanmoins des différences dans les proportions de matières employées. De plus, il est question de l'isolement de la base du bleu de rosaniline.

Voici d'ailleurs la description de M. Gilbée :

« On propose de préparer une couleur bleue supérieure, appelée *bleu de rosaniline*, par le procédé que voici :

« On obtient la rosaniline d'une couleur blanche, rosée ou grisâtre, en traitant les sels de sa base (sels connus dans le commerce sous le nom d'aniline rouge), par une solution aqueuse, chaude et saturée d'alcali caustique, soude, potasse ou ammoniaque, dans les proportions de 2 parties d'alcali pour 1 partie de sel de rosaniline. On maintient le mélange en ébullition jusqu'à ce que la rosaniline en suspension dans le liquide ne perde plus sa couleur.

« On prépare alors un acétate d'aniline en mélangeant 100 parties d'aniline à 20 parties d'acide acétique du commerce. On mélange 1 partie de rosaniline avec 5 parties de cet acétate, on chauffe le tout, et on fait bouillir légèrement jusqu'à ce que toute la masse passe à la couleur bleue.

(1) *Le Technologiste*. Mai 1863.
On trouve également la description de la patente Gilbée dans le compte-rendu du procès anglais du bleu d'aniline (Renard contre Levinstein).

« Pour obtenir une couleur bleue à reflet pourpre ou rouge, on enlève du feu le vase qui contient le mélange aussitôt qu'on a obtenu la teinte désirée.

« Le bleu brut obtenu est versé dans une solution très-diluée d'acide sulfurique qui doit renfermer une quantité d'acide suffisante pour saturer l'aniline employée à la production de l'acétate; la solution est alors filtrée pour séparer le bleu foncé, puis bouillie plusieurs fois avec l'eau jusqu'à ce que celle-ci reste incolore. En refroidissant, le bleu se sépare sous la forme d'une masse résineuse qui, après avoir été réduite en poudre, est dissoute dans 6 à 8 fois son poids d'acide sulfurique concentré, puis enfin précipitée dans une grande quantité d'eau. En faisant sécher ce précipité, on obtient le bleu sous la forme d'une poudre couleur cuivre.

« Si, au lieu de précipiter la solution de bleu dans l'acide concentré par l'eau, on la chauffe d'abord pendant 25 à 30 minutes à une température de 130 à 140° centigr., puis qu'on précipite par l'eau, le bleu séparé par un filtre d'amiante de la liqueur acide qui l'imprégne, se dissoudra entièrement dans l'eau bouillante ou légèrement acidulée.

« Si on se sert du bleu obtenu à froid par précipitation de l'acide sulfurique, au moyen d'eau et qu'on soumette à une ébullition dans 10 parties de lessive alcaline, contenant 2 parties de soude ou de potasse caustique, le bleu peut être changé en une substance basique grise ou noire qui, lavée plusieurs fois à l'eau pure, se dissout dans l'aniline chaude. Cette matière grise appelée *bleuine*, est une nouvelle base organique susceptible de former des sels avec les acides qu'on met en contact. Pour former un chlorhydrate, on dissout une partie de *bleuine* à 116° centigr. dans 5 parties d'aniline ; on obtient une dissolution bleue. L'aniline est saturée par son poids d'acide chlorhydrique concentré, on porte à l'ébullition et on ajoute un poids d'eau égal à celui de l'aniline, on filtre jusqu'à ce qu'il n'y ait plus que le bleu sur le filtre. On lave à plusieurs reprises à l'eau froide et pure et la matière est propre à être livrée.

BLEU D'ANILINE.

Procédé de M. J. A. Schlumberger (1). — 1863.

Pour produire un bleu clair, solide, qui restera tel tant à la lumière solaire qu'à celle artificielle, on prend un sel de rosaniline, par exemple le chlorhydrate, et on le mélange suivant la nuance qu'on veut obtenir, à une proportion convenable d'acétate d'aniline ou d'acétate de toluidine, ou d'un acétate des homologues de l'acétate d'aniline.

Dans la pratique on mélange la rosaniline avec trois parties d'aniline et une partie et demie d'acide acétique, puis on neutralise le mélange, en y ajoutant une proportion équivalente, soit une partie de carbonate de soude ou d'une base alcaline susceptible de décomposer l'acétate d'aniline, et de produire un sel en se combinant avec l'acide acétique.

Le mélange est alors chauffé à une température entre 180° et 210° centigr. aussi longtemps que la chose est nécessaire pour obtenir la nuance de bleu qu'on désire, ou jusqu'à ce que le mélange observé à travers un verre, paraisse exempt de toute teinte pourpre. Le produit ainsi obtenu est précipité par l'acide chlorhydrique concentré et porté à l'ébullition dans celui-ci.

La couleur bleue se sépare de la liqueur et s'y solidifie, de manière à pouvoir l'enlever avec une écumoire.

Ainsi recueillie, la matière colorante peut être purifiée et débarrassée de l'acide en la faisant bouillir à plusieurs reprises dans l'eau, après quoi on la met en presse et on la fait sécher.

La matière colorante dissoute par l'acide concentré en est précipitée par l'eau, et produit un bleu de seconde qualité, mais où on ne voit apparaître aucune teinte pourpre.

Ces matières peuvent alors être séchées et sont prêtes à servir après les avoir dissoutes dans l'alcool ou l'esprit

(1) *Le Technologiste*. Novembre 1863.

de bois ; la nuance produite est un bleu qui n'a aucune teinte ni reflet pourpre à la lumière artificielle, mais qui est un bleu pur.

1864.

ROUGE D'ANILINE ET OLÉATE D'ANILINE.

BLEU D'ANILINE.

Procédé de M. C. H. G. WILLIAMS (1), de Glascow.

« On prend, dit M. G. Williams, une partie en poids de rosaniline ou de ses sels, tels que l'acétate, le chlorhydrate ou le sulfate qu'on mélange avec huit parties d'oléate d'aniline ou quatre parties d'acide oléique et quatre parties d'aniline. On chauffe ce mélange entre 180 et 200° centigr., jusqu'à ce que le tout soit converti en une masse bleu foncé soluble dans l'alcool.

« S'il reste de l'acide oléique ou de l'aniline dans le mélange, on les élimine en faisant bouillir, d'abord dans l'acide sulfurique étendu, puis dans l'essence ou naphte de goudron de houille. Ces impuretés étant ainsi enlevées, la matière colorante reste sous la forme d'une masse cuivrée ou bronzée, qu'il suffit, pour la teinture, de dissoudre dans l'alcool et d'ajouter au bain.

« Ce mode de préparation n'est pas particulier à l'aniline, il s'applique aussi à la toluidine et à d'autres substances qui présentent beaucoup d'analogie avec elle, et qu'on désigne sous le nom de ses homologues. »

BLEU DE TOLUIDINE.

Procédé de M. HOFMANN (2). — 1864.

De même qu'en faisant réagir l'aniline sur la rosaniline

(1) *Repertory of Pat. Invent.*
Le Technologiste. Mars 1864.

(2) *Comptes-rendus de l'Académie des Sciences.* 1864. T. LIX, p. 793.

on obtient le *bleu* dit *de rosaniline* (sel de triphénylrosaniline), de même l'action de la toluidine sur un sel de rosaniline, donne naissance à un *bleu* dit *de toluidine*, ou sels de tritoluyl-rosaniline.

M. Hofmann, à qui on doit cette intéressante réaction, donne le procédé suivant pour l'obtention du bleu de toluidine :

Il chauffe pendant plusieurs heures à 130 ou 150°, l'acétate de rosaniline avec le double de son poids de toluidine. Il se dégage de l'ammoniaque, et l'on obtient une masse brune à reflets métalliques, qui se dissout dans l'alcool avec une riche coloration d'un bleu d'indigo foncé.

La base de ce bleu se précipite au moyen des alcalis. Sa formule est $C^{20}H^{16}(C^7H^7)^3Az^3$. Le chlorhydrate cristallise dans l'alcool en petits cristaux bleus, insolubles dans l'eau. Soumise à la distillation, elle fournit la *phényltoluylamine* qui correspond à la diphénylamine obtenue avec la triphénylrosaniline.

La *phényltoluylamine*, soumise à l'action du chlorure de benzoïle et de l'acide nitrique, fournit des composés homologues de ceux qui dérivent de la diphénylamine. Chauffée avec du bichlorure de mercure, elle donne une masse foncée qui se dissout dans l'alcool avec une couleur d'un violet bleuâtre magnifique.

Cette nouvelle matière colorante se rapproche des dérivés par substitution de la rosaniline, et renferme, à l'état de sel, la base $C^{20}H^6(C^6H^5)^2(C^7H^7)Az^3$. Ces faits devaient nécessairement conduire M. Hofmann à l'étude des dérivés éthyliques et méthyliques de la rosaniline, ce qui eut lieu en effet, ainsi que nous le verrons en parlant des violets de rosaniline, dits *violets Hofmann*.

1865.

MOYEN DE RENDRE SOLUBLE LE BLEU D'ANILINE D'HOFMANN.

Procédé de MM. Lachmann et Bruninger.

(Brevet d'invention du 8 juin 1865. — N° 67,604).

Les inventeurs emploient pour atteindre leur but, le procédé *nouveau* (!) suivant :

Ils dissolvent :

1 partie de bleu Hofmann dans 3 parties d'acide sulfurique de 1,840 de densité.

Chauffent ce mélange jusqu'à dissolution complète et portent à l'ébullition jusqu'à 140° cent.

Ils neutralisent ensuite l'acide à l'aide de la soude caustique et obtiennent un précipité qui, lavé et desséché, est soluble dans l'eau.

Procédé de M. V. Kletzinsky (1).

La classification chronologique que nous avons adoptée nous force à décrire sommairement le procédé suivant, *aussi nouveau* que le précédent, de M. V. Kletzinsky.

100 parties de fuchsine et 100 parties d'aniline soumises pendant longtemps à une distillation graduée et par une douce chaleur, fournissent 150 parties d'une masse brute de couleur bleue à éclat cuivré, qui, lavée d'abord avec l'acide chlorhydrique froid, modérément étendu, puis bouillie avec l'acide acétique et enfin lavée avec l'acide nitrique très-étendu et froid, donnent avec les 100 parties de masse purifiée dans l'alcool ou le fusel-oel (alcool amylique) des cristaux de bleu d'aniline, de cyaniline, d'azuline, de bleu lumière. — En neutralisant l'acide employé au lavage du bleu brut par la soude ou l'ammoniaque, il s'en sépare une matière colorante violette qui

(1) *Le Technologiste.* Juin 1865.

peut cristalliser dans l'acide acétique (parme, violet impératrice).

En abrégeant la durée du travail de la distillation et de la digestion lors de la préparation du bleu brut, on possède un moyen d'élever et de régler le produit en nombreuses nuances violettes.

PRÉPARATION DU BLEU D'ANILINE AVEC LE CHLORHYDRATE DE CHLORURE ZINCIQUE D'ANILINE.

Procédé de M. H. VOHL, *de Cologne* (1). — Voir page 413.

On mélange 20 parties en poids de chlorhydrate de chlorure zincique d'aniline avec 8 parties en poids d'azotate de protoxyde de mercure, et on chauffe lentement au bain de paraffine. Voici ce qui se passe : à 130° C., le mélange est fluide et dégage beaucoup de vapeur d'eau ; à 140°, la masse mousse fortement avec dégagement de vapeurs aqueuses et de vapeurs piquantes acides (acide organique). Il ne se dégage pas de traces d'acide chlorhydrique, et le mélange prend une coloration verte ; à 165°, la masse a pris une couleur bleu-noir foncé et dégage avec de l'eau des vapeurs acides oléagineuses, d'une odeur pénétrante ; à 200°, la formation de la couleur bleue est terminée. Une température plus élevée la détruit. La masse, refroidie et pulvérisée, est épuisée alors par l'eau bouillante, il se dissout des traces de fuchsine, mais avec l'alcool on peut, du résidu sec, extraire la matière colorante bleue.

J'ai préparé les combinaisons correspondantes de l'iode et du brome avec le zinc et l'aniline, et on peut produire avec elles des couleurs ; mais les frais s'opposent à l'emploi industriel de ces binaisons.— Enfin, je dirai que les sels de cadmium, de manganèse, de fer et de cuivre fournissent des composés analogues.

(1) *Le Technologiste*. Juin 1865.

COMPARAISON DES DIVERS PROCÉDÉS PROPOSÉS POUR RENDRE LE BLEU D'ANILINE SOLUBLE DANS L'EAU.

Travail de M. MAX. VOGEL (1).

« Pour soumettre à des épreuves les méthodes connues pour rendre le bleu d'aniline soluble dans l'eau, ainsi que pour rechercher un moyen propre à transformer complétement ce bleu d'aniline en matière colorante soluble dans l'eau, M. Vogel a entrepris une série d'expériences dans lesquelles il a épuisé complétement, par l'eau, des quantités égales de matières traités par l'acide sulfurique concentré, amené les extraits au même degré de dilution, puis les soumettant à un examen colorimétrique, il a obtenu de cette manière le rapport, non pas absolu, mais relatif, des quantités devenues solubles, et seulement des résultats approximatifs sous le point de vue de la précision, mais qui suffiront amplement dans la pratique. Nous résumerons ici les résultats de ces expériences. La solution obtenue par la première méthode a servi de solution normale; on a toujours pris des quantités telles pour les essais que ceux-ci renfermassent constamment un même poids de bleu de Lyon.

1° 10 grammes bleu de Lyon ont été introduits avec précaution dans un matras dans lequel on avait versé 50 gram. d'acide sulfurique concentré. Le matras a été chauffé à 150° C. pendant 1 heure dans un bain d'huile; on y a levé un échantillon qu'on a laissé refroidir. . .	Solution normale.
2° On a opéré de même, mais chauffé pendant 2 heures à 150°.	Contenait 150 0/0 en moins que la solution normale de bleu soluble dans l'eau.

(1) *Le Technologiste*, Juin 1866.

3° On a opéré de même, mais chauffé pendant 3 heures à 150°.	200 0/0 en moins.
4° Id. 4 ——	650 0/0 en moins.
5° Id. 5 —— . . . . . . et dans la 6ᵉ heure, porté à 180° C.	1500 0/0 en moins.
6° Le mélange 1°, chauffé vivement à 150°, et laissé refroidir.	50 0/0 en plus.
7° Ce mélange maintenu 1 heure à 130°.	50 0/0 en plus.
8° Ce mélange chauffé pendant 3 à 4 heures à 130°.	50 0/0 en plus.
9° Ce mélange chauffé à 120°, puis ôté du feu.	800 0/0 en moins.
10° Le n° 9, chauffé à 130°, puis abandonné au refroidissement..	50 0/0 en plus.
11° Le n° 10, chauffé quelques heures à 130°.	50 0/0 en plus.
12° Ce mélange chauffé 8 à 9 heures à 130°	50 0/0 en plus.
13° 1 partie de bleu, 4 p. d'acide sulfurique à 66° B., chauffé à 130°. .	50 0/0 en plus.
14° 1 partie de bleu, 4 p. d'acide sulfurique, mais chauffé 1 heure 1/2 à 150° (procédé Nicholson).	50 0/0 en plus.
15° 1 partie de bleu, 8 p. d'acide sulfurique à 66°, chauffé 1 heure 1/2 de 130° à 140° (procédé Gilbée).. .	100 0/0 en plus.
16° 1 partie de bleu et 8 à 10 p. d'acide sulfurique à 66°, chauffé pendant 10 à 15 heures à 130° (procédé Bolley)..	100 0/0 en plus.
17° 1 partie de bleu et 20 p. d'acide sulfurique à 66°, chauffé 10 à 15 heures à 130° (procédé Vogel). . .	100 0/0 en plus.
18° 1 partie de bleu et 8 d'acide sulfurique fumant, chauffé pendant environ 6 heures à 130°..	300 0/0 en plus. Le bleu était complétement soluble dans l'eau.

Il resulte de ces expériences que quand on chauffe pendant longtemps un mélange de bleu de Lyon et d'acide sulfurique à 150° C., la solubilité du bleu dans l'eau diminue promptement, parce que, à une température élevée, l'acide sulfurique qui se concentre de plus en plus, détruit la matière; alors le résidu que laisse l'eau n'est plus en entier soluble dans l'alcool. — Il est indifférent de chauffer rapidement un mélange de 1 partie de bleu de Lyon et 5 parties d'acide sulfurique à 150° C., puis de le laisser refroidir ou de le porter momentanément à 130°, et de le maintenir un temps plus long à cette dernière température. Dans l'un comme dans l'autre cas, on transforme par ces opérations, plus de matière colorante, environ 50 0/0 en plus en bleu soluble dans l'eau que dans l'expérience n° 1. Quand on chauffe ce même mélange seulement jusqu'à 120° C., il ne se transforme qu'en petite quantité ou même pas du tout en bleu soluble dans l'eau; par une concentration de l'acide sulfurique employé de 66° B., on voit à 130° commencer la réaction propre. La méthode de Nicholson (n° 14) ne donne pas de meilleur résultat que le n° 1, et on ne peut guère recommander le n° 13. — Le n° 15 (Gilbée), le n° 16 (Bolley) et le n° 17 (Vogel) se rapprochent beaucoup entre eux et dépassent les autres méthodes. L'emploi d'une plus forte proportion d'acide sulfurique que 4 à 5 parties favorise la transformation. L'acide sulfurique fumant employé à 130° dans le rapport indiqué, transforme tout le bleu en bleu soluble.

1866.

BLEU DE ROSOTOLUIDINE.

Procédé de M. A. SCHLUMBERGER, *de Mulhouse.*

(Brevet d'invention du 20 décembre 1866. — N° 74,243. — Brevet belge du 29 décembre 1866, délivré le 31 décembre. — N° 20,721).

M. A. Schlumberger indique les proportions suivantes pour produire ce bleu :

Rosotoluidine (rouge de toluène de M. Coupier.	40 parties.
Aniline	40
Acétate ou benzoate de soude.	2 1/2

Chauffer le mélange de 180° à 200° C. pendant un temps suffisant pour que la transformation soit opérée. La matière colorante est épurée par la méthode ordinaire.

Si l'on veut que le bleu soit de la qualité dite *bleu-lumière*, il faut chauffer plus longtemps que pour le bleu ordinaire et traiter le produit, pendant l'épuration, par des acides forts et concentrés.

CHLORHYDRATE D'ANILINE ET NITROBENZINE.

BLEU D'ANILINE. — *Procédé de M.* HOLLIDAY.

(Brevet français du 5 avril 1866. — N° 71,114).

« La matière colorante bleue est produite en mélangeant 200 parties de nitrobenzine, de préférence à une basse température d'ébullition, avec 200 parties de chlorhydrate d'aniline (tous autres sels d'aniline peuvent être employés). Il est mieux que ce sel provienne d'aniline bouillant à une basse température.

« On chauffe le mélange pendant trois ou quatre heures à 227° cent. — Quand la couleur se forme, on réduit le produit en poudre, on le lave à l'eau bouillante, à laquelle on ajoute préalablement de l'acide chlorhydrique. Le résidu, c'est-à-dire la matière colorante, est lavé avec de l'eau, puis séché. Pour purifier ce produit, on le dissout dans l'esprit de méthyle, on filtre la solution et on distille pour obtenir l'esprit, et le résidu est la matière colorante bleue prête à être livrée au commerce, et qui peut être dissoute de la manière ordinaire avec les couleurs d'aniline préparées dans les cuves de teintureries. »

BLEU DE PHÉNYLAMINE.

Procédé de MM. DE LAIRE, GIRARD et CHAPOTEAUT.

(Brevet pris aux noms de MM. DE LAIRE et GIRARD seuls, du 21 mars 1866. — N° 70,876. — Certificat d'addition du 16 mars 1867).

Deux parties de la diphénylamine commerciale préparée par MM. De Laire, Girard et Chapoteaut, traitées sous pres-

sions de 140 à 180°, pendant quatre à cinq heures, par 3 parties de bichlorure de carbone, produisent une masse colorée qui, purifiée par les méthodes ordinaires, donne du *bleu* dit *de phénylamine*, applicable à la teinture à l'aide des dissolvants habituels. (Voir page 267.)

1867.

BLEU PRODUIT PAR L'ALLIANCE DE L'ANILINE ET DE LA QUINOLÉINE.

Procédé de M. Louis Ferber *et fils, de Lyon.*

(Brevet d'invention du 4 février 1867).

Voici le procédé de MM. Ferber, tel qu'il a été communiqué à M. Alfraise (1) pour le *Moniteur scientifique.*

« J'obtiens le bleu en question en mélangeant :

Aniline du commerce.	20 parties.
Quinoléine	20
Iode.	30

et chauffant le mélange jusqu'à ce que la masse, qui commence d'abord par être brune, devienne d'un beau vert dans l'appareil. Pour débarrasser la matière colorante de ses impuretés, il faut la laver avec de la benzine ou la dissoudre dans de l'alcool étendu d'eau, qui laisse les impuretés insolubles. La couleur en pâte est d'un bel aspect cuivré, et bleue-violette en solution. Elle teint la soie en une nuance semblable à l'indigo. Pour teindre, il faut le faire dans un bain d'eau sans acides. L'iode peut être remplacé par le chlore, le brome. On peut d'ailleurs débarrasser la matière colorante de l'iode, en la précipitant au moyen des alcalis; elle devient alors incolore comme la rosaniline, et l'acide acétique ou l'acide chlorhydrique la régénère en lui donnant, lorsqu'elle est en masse, un aspect métallique à reflets dorés. »

(1) *Moniteur scientifique.* T. 9. 15 avril 1867.

CLASSEMENT DES BLEUS DITS D'ANILINE.

Comme pour le rouge, on voit qu'il existe un grand nombre de procédés pour produire les bleus dits d'aniline. — Aussi trouve-t-on dans le commerce une assez grande variété de ces bleus qu'on peut classer de la manière suivante, d'après M. Gerber-Keller :

1° Bleu de lumière soluble dans l'alcool.

Ce bleu se forme par l'action prolongée de l'aniline sur un sel de rosaniline, surtout un sel à acide organique, et notamment le benzoate.

2° Bleu de lumière, soluble dans l'eau, obtenu par le traitement sulfurique du premier.

3° Bleu d'impression, soluble dans l'alcool.

4° Bleu d'impression, soluble dans l'eau, obtenu par l'acide sulfurique.

5° Bleu n° 2, soluble dans l'alcool.

6° Bleu n° 2, soluble dans l'eau.

7° Bleu n° 3, résidu de la purification du bleu de lumière.

FIN DU TOME PREMIER.

BAR-SUR-SEINE. — IMP. SAILLARD.

TABLE

ANALYTIQUE

DES MATIÈRES

TRAITÉES DANS LE TOME PREMIER.

LIVRE PREMIER.

LIVRE DEUXIÈME.

LIVRE QUATRIÈME.

DE LA NITROBENZINE ET DE SES HOMOLOGUES.

LIVRE CINQUIÈME.

DE L'ANILINE, DE SES HOMOLOGUES ET DE SES ISOMÈRES.

LIVRE SIXIÈME.

DES COULEURS D'ANILINE.

FIN DE LA TABLE ANALYTIQUE DU TOME PREMIER.

BAR-SUR-SEINE. — IMP. SAILLARD.

